

04.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 18 NOV 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月    6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 4 7 1 1 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 4 7 1 1 1 ]

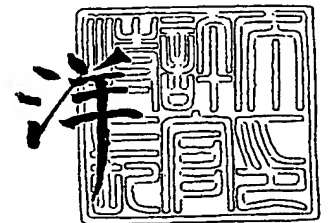
出 願 人            富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 31-3707  
【提出日】 平成15年10月 6日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G11B 7/24  
C09D 5/00  
B32B 7/02

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 長岡 克郎

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 松藤 明博

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 福田 謙一

【特許出願人】  
【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100105647  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小栗 昌平  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100105474  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 本多 弘徳  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100108589  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 市川 利光  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100115107  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 猛  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100090343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 栗宇 百合子  
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 092740  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0003489

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

基材上に少なくとも 1 層のハードコート層を有するハードコート処理物品であって、基材から最も離れた最表層にあるハードコート層が、ケイ素含有率が 23～32 質量%である活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を含む硬化性組成物を塗布、硬化して形成した硬化皮膜からなり、前記シリコン樹脂の塗布量が  $0.4 \sim 4.5 \text{ mg/m}^2$  であることを特徴とするハードコート処理物品。

## 【請求項 2】

硬化性組成物が、前記シリコン樹脂と異なる活性エネルギー線硬化型樹脂として、同一分子内に 3 個以上のエチレン性不飽和基を有する硬化性樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のハードコート処理物品。

## 【請求項 3】

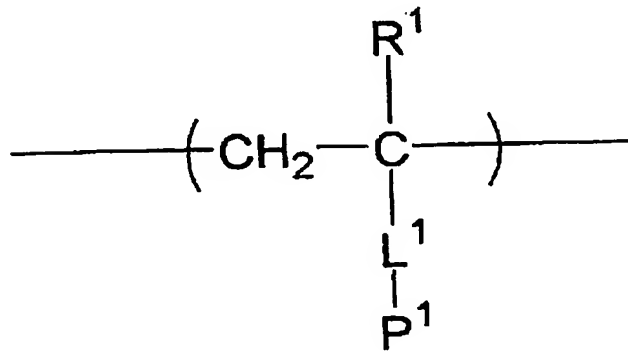
硬化性組成物が、前記シリコン樹脂と異なる活性エネルギー線硬化型樹脂として、同一分子内に 3 個以上のエチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂と、同一分子内に 3 個以上の開環重合性基を含む硬化性樹脂とを含み、かつ前記エチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂と前記開環重合性基を含む硬化性樹脂との合計量に対して前記開環重合性基を含む硬化性樹脂を 5～40 質量%含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のハードコート処理物品。

## 【請求項 4】

前記開環重合性基を含む硬化性樹脂が、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーであることを特徴とする請求項 3 に記載のハードコート処理物品。

一般式 (1)

【化 1】



一般式 (1) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子または炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。 $\text{P}^1$  は開環重合性基を含む一価の基であり、 $\text{L}^1$  は単結合または二価の連結基である。

## 【請求項 5】

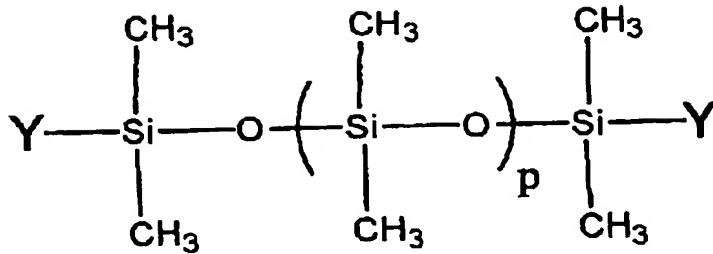
前記開環重合性基を含む硬化性樹脂が、開環重合性基としてカチオン重合性基を含むことを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のハードコート処理物品。

## 【請求項 6】

前記シリコン樹脂が、下記一般式 (a) で表されるポリジメチルシロキサンにメチル基の 10～25% が (メタ) アクリレート基を含有するアルキル基で置換されたポリジメチルシロキサンであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のハードコート処理物品。

一般式 (a)

## 【化 2】



一般式 (a) 中、Y は水素原子、メチル基、ヒドロキシル基またはメトキシ基を表し、p は 10 以上 1500 以下の整数を表す。

## 【請求項 7】

硬化性組成物が、活性エネルギー線硬化型樹脂の合計 100 質量部に対して粒子充填剤を 5～35 質量部含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のハードコート処理物品。

## 【請求項 8】

基材上に設けられたハードコート層が 1 層であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のハードコート処理物品。

## 【請求項 9】

活性エネルギー線硬化型樹脂を含む硬化性組成物であって、ケイ素含有率が 23～32 質量%である活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を全活性エネルギー線硬化型樹脂に対して 0.001～0.2 質量%含むことを特徴とする硬化性組成物。

## 【請求項 10】

光学的手段によって情報信号を再生可能な情報記録担体であって、基盤と、該基盤上に形成された情報信号を記録可能な記録層と、該記録層上に形成され光を透過する透光層とを少なくとも有し、該透光層が、請求項 1～8 のいずれかに記載のハードコート処理物品または基材上に請求項 9 に記載の硬化性組成物から形成されたハードコート層を有するハードコートフィルムであることを特徴とする情報記録担体。

## 【請求項 11】

前記ハードコート処理物品またはハードコートフィルムの基材が厚さ 20～300 μm のポリカーボネートフィルムであり、かつ透光層の厚みが 50～300 μmであることを特徴とする請求項 10 に記載の情報記録担体。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハードコート処理物品、硬化性組成物、および情報記録担体

【技術分野】

【0001】

本発明は、防汚性ハードコート層を施したハードコート処理物品および防汚性ハードコート層を得るための硬化性組成物に関する。また、本発明は、光学的手段や磁気的手段などにより記録・再生が可能で、防汚性、耐擦傷性に優れた情報記録担体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プラスチック製品が、加工性、軽量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあるが、これらプラスチック製品の表面は傷つきやすいため、耐擦傷性を付与する目的でハードコート層を設けたり、ハードコート層を設けたフィルムを貼合したりして用いる場合が多い。従来のガラス製品についても、飛散防止のためにプラスチックフィルムを貼合する場合が増えており、フィルム表面の硬度強化のために、その表面にハードコート層を形成したり、また、ガラス製品に限らず基材の表面硬度、耐磨耗性、防汚性等を向上させる目的で、表面にハードコート層を形成したハードコート処理物品が広く利用されている。

従来のハードコート層は、通常、熱硬化型樹脂、あるいは紫外線硬化型樹脂等の活性エネルギー線重合性樹脂を基材上に直接、あるいは0.03から0.5 $\mu$ m程度のプライマー層を介して3 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下程度の薄い塗膜を形成して製造している。しかしながら、従来のハードコート層は硬度が不十分であったこと、また、その塗膜の厚みが薄いことに起因して、下地の基材が荷重により大きく変形した場合に、それに応じてハードコート層も変形し、ハードコート層に割れが生じてしまうため、十分に満足できるものではなかった。

【0003】

ハードコート層の硬度を上げるために、該層の樹脂形成成分を多官能性アクリル酸エステル系モノマーとし、これにアルミナ、シリカ、酸化チタン等の粉末状無機充填剤および重合開始剤を含有する被覆用組成物が特許文献1に開示されている。また、アルコキシシラン等で表面処理したシリカもしくはアルミナからなる無機質の装填材料を含む光重合性組成物が特許文献2に開示されている。さらに架橋有機微粒子を充填することも近年検討されている。これらはハードコート層の表面硬度を上げる効果を持っているが、ヘイズ増加、脆性悪化の問題も持っており、これのみでは要求されている性能に十分に応えうるものではなかった。

また、特許文献3にハードコート層を2層構成とし、第1層に微粒子のシリカを添加することで、カールと耐擦傷性を満足させる方法が提案されている。さらに、特許文献4にはハードコート層を2層構成とし、下層にラジカル硬化性樹脂とカチオン硬化性樹脂のブレンドからなる硬化樹脂層を使用し、上層にラジカル硬化性樹脂のみからなる硬化樹脂層を使用したハードコートフィルムの記載がある。しかし、これらも十分満足できる硬度ではなかった。

一方、ハードコート層の厚みを通常の3～10 $\mu$ mよりも厚くすることが硬度増加に有効であることが知られている。しかし、厚くすることでヘイズが大きくなったり、ハードコート層の脆性が悪化することにより割れや剥がれが生じやすくなると同時に硬化収縮によるハードコートフィルムのカールが大きくなるという問題がある。

このため従来の技術では、実用上使用できる良好な特性を有するハードコート層を得ることは困難であった。

【0004】

また、画像表示装置やタッチパネルの保護やガラス飛散防止のため設けたハードコート層は、人が使用するに際し、指紋、サインペン、化粧、汗などの汚れが付着しやすく、一度付着するとその汚れは除去しにくく、透明性や反射性を損ない視認性が悪いという問題を有していた。これに対して、特許文献5には多官能アクリレート100質量部に対して活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂0.1～100質量部を含む樹脂組成物からなる

コート層を設け、ハードコート性能に加えて防汚性をもたせる技術が開示されている。

しかしながら、これらに記載されたハードコートフィルムは、いずれも汚れの拭き取りを繰り返すと表面の防汚性組成物が脱落し防汚性が持続しなかったり、また表面組成が不均一なため表面に欠陥が生じたりする問題があることが分かった。ハードコートフィルムは、例えば情報記録担体の表面保護フィルムとして用いられるが、表面の微細な欠陥のあるフィルムでは欠陥が情報の読み取りに大きく影響してしまうので用いることはできない。

。

【特許文献1】特許第1815116号明細書

【特許文献2】特許第1416240号明細書

【特許文献3】特開2000-52472号公報

【特許文献4】特開2000-71392号公報

【特許文献5】特許第3417803号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、表面硬度が高くかつ耐擦傷性に優れ、防汚性が持続するハードコート処理物品を提供することにある。また、本発明の目的は、表面硬度が高くかつ耐擦傷性に優れ、防汚性が持続する防汚性ハードコート層を得ることのできる硬化性組成物を提供することを目的とする。

さらに、本発明の他の目的は、耐擦傷性や防汚性を有し、記録読み取り特性の持続性の良い光情報記録担体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、下記手段により解決される。

(1) 基材上に少なくとも1層のハードコート層を有するハードコート処理物品であって、基材から最も離れた最表層にあるハードコート層が、ケイ素含有率が23～32質量%である活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を含む硬化性組成物を塗布、硬化して形成した硬化皮膜からなり、前記シリコン樹脂の塗布量が0.4～45mg/m<sup>2</sup>であることを特徴とするハードコート処理物品。

(2) 硬化性組成物が、前記シリコン樹脂と異なる活性エネルギー線硬化型樹脂として、同一分子内に3個以上のエチレン性不飽和基を有する硬化性樹脂を含むことを特徴とする上記(1)に記載のハードコート処理物品。

(3) 硬化性組成物が、前記シリコン樹脂と異なる活性エネルギー線硬化型樹脂として、同一分子内に3個以上のエチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂と、同一分子内に3個以上の開環重合性基を含む硬化性樹脂とを含み、かつ前記エチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂と前記開環重合性基を含む硬化性樹脂との合計量に対して前記開環重合性基を含む硬化性樹脂を5～40質量%含むことを特徴とする上記(1)または(2)に記載のハードコート処理物品。

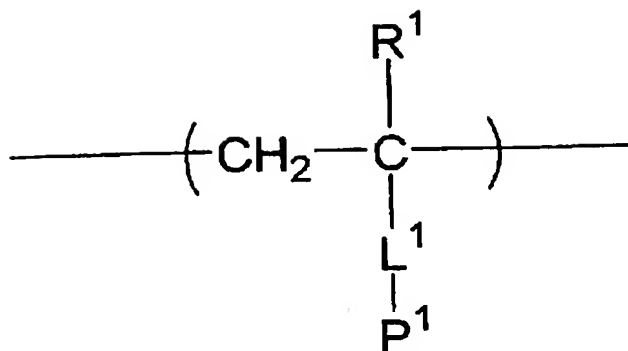
(4) 前記開環重合性基を含む硬化性樹脂が、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーであることを特徴とする上記(3)に記載のハードコート処理物品。

。

一般式(1)

【0007】

【化1】



【0008】

一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表す。  
 $\text{P}^1$ は開環重合性基を含む一価の基であり、 $\text{L}^1$ は単結合または二価の連結基である。

【0009】

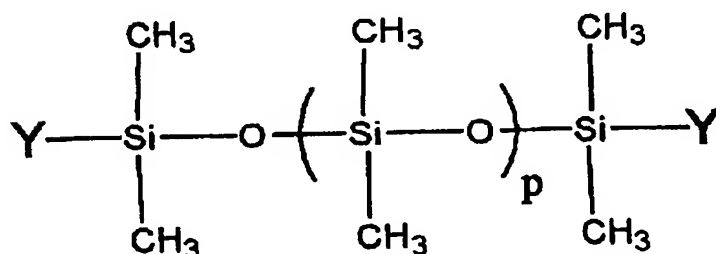
(5) 前記開環重合性基を含む硬化性樹脂が、開環重合性基としてカチオン重合性基を含むことを特徴とする上記(3)または(4)に記載のハードコート処理物品。

(6) 前記シリコン樹脂が、下記一般式(a)で表されるポリジメチルシロキサンのもチル基の10~25%が(メタ)アクリレート基を含有するアルキル基で置換されたポリジメチルシロキサンであることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載のハードコート処理物品。

一般式(a)

【0010】

【化2】



【0011】

一般式(a)中、Yは水素原子、メチル基、ヒドロキシル基またはメトキシ基を表し、 $p$ は10以上1500以下の整数を表す。

【0012】

(7) 硬化性組成物が、活性エネルギー線硬化型樹脂の合計100質量部に対して粒子充填剤を5~35質量部含むことを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載のハードコート処理物品。



(8) 基材上に設けられたハードコート層が1層であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載のハードコート処理物品。

【0013】

(9) 活性エネルギー線硬化型樹脂を含む硬化性組成物であって、ケイ素含有率が23～32質量%である活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を全活性エネルギー線硬化型樹脂に対して0.001～0.2質量%含むことを特徴とする硬化性組成物。

【0014】

(10) 光学的手段によって情報信号を再生可能な情報記録担体であって、基盤と、該基盤上に形成された情報信号を記録可能な記録層と、該記録層上に形成され光を透過する透光層とを少なくとも有し、該透光層が、上記(1)～(8)のいずれかに記載のハードコート処理物品または基材上に上記(9)に記載の硬化性組成物から形成されたハードコート層を有するハードコートフィルムであることを特徴とする情報記録担体。

(11) 前記ハードコート処理物品またはハードコートフィルムの基材が厚さ20～300 $\mu$ mのポリカーボネートフィルムであり、かつ透光層の厚みが50～300 $\mu$ mであることを特徴とする上記(10)に記載の情報記録担体。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、特定のシリコン樹脂を含む硬化性組成物から形成されたハードコート層を基材の最表層に該シリコン樹脂の塗布量が特定の範囲に定めて設けることにより、表面硬度が高く、耐擦傷性に優れ、継続的に良好な防汚性を発揮できるハードコート処理物品が得られ、様々な分野での応用が可能である。基材として、透明フィルムを用いることにより、ハードコート処理物品として、防汚性、耐擦傷性に優れた透明基材(ハードコートフィルム)を得ることができる。本発明のハードコート処理物品は、CRT、LCD、PDP、FED等のディスプレイ、タッチパネル、建物や車両の窓ガラス、落書きやビラ貼り防止可能な壁材、テーブル、化粧合板等に使用でき、特にCD、DVD、ブルーレイディスク等の光情報記録担体の表面保護フィルムに好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明のハードコート処理物品および情報記録担体について更に詳述する。なお、本明細書において、「(数値1)～(数値2)」という記載は「(数値1)以上(数値2)以下」の意味を表す。

【0017】

本発明のハードコート処理物品は、基材から最も離れた最表層に、ケイ素含有率が23～32質量%である活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を含む硬化性組成物から形成された硬化皮膜からなるハードコート層を有する。本発明者らにより、上記特定のケイ素含有率の活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を用いることにより、シリコン含有樹脂以外の硬化型樹脂との親和性が高まり、ハードコート層の防汚性が持続することが見出された。

【0018】

防汚性の観点からハードコート層表面の水に対する接触角を90度以上、あるいは97度以上とすることが好ましい。従来、ハードコート層表面の水に対する接触角を上記範囲とするために、ハードコート層を形成するための硬化性組成物にフッ素原子および/またはケイ素原子を含有させることが行われていた。

ハードコート層に含有される硬化性樹脂で、フッ素原子および/またはケイ素原子を含有し、活性エネルギー線により重合する基を有する防汚剤としての硬化性樹脂の具体的な例としては、フッ素原子またはケイ素原子を含有するモノマー、あるいはフッ素原子またはケイ素原子を含むモノマーの共重合体、ブロック共重合体、あるいはグラフト共重合体にアクリル基を含有させたポリマーが挙げられる。

ここで、ケイ素含有モノマーとしては、ポリジメチルシロキサンと(メタ)アクリル酸等の反応によるシロキサン基を有するモノマーが挙げられる。末端(メタ)アクリレート

のシロキサン化合物の具体例としては、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-2404、X-22-174D、X-22-8201、X-22-2426（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。

#### 【0019】

従来、これらの防汚剤を用いたハードコート層は知られているが、従来のハードコート層では、繰り返し擦られたり水拭きされたりすると、その後の防汚性が急激に低下してしまう。本発明者らがこの原因を解析したところ、従来の防汚剤は初期の防汚性を高めるため、ケイ素含有率を34質量%以上に行っているがこのような防汚剤は表面に局在化し過ぎているため、擦りや水拭き後に表面のケイ素やフッ素の量が低下しやすいことが原因であることが分かった。

#### 【0020】

これに対し、本発明では、特定のケイ素含有率の活性エネルギー線硬化型シリコーン樹脂を用いることにより、シリコーン含有樹脂以外のハードコート構成素材との親和性が高まり、擦りや水拭きによっても防汚性が低下させず持続させることができる。

本発明に用いる防汚剤としての活性エネルギー線硬化型シリコーン樹脂のケイ素含量は、23～32質量%であることが必要であり、好ましくは26～31質量%であり、29～31質量%であることが最も好ましい。この範囲よりもケイ素含量が高くなりすぎると、表面に局在化し、防汚性が持続しなくなったり、表面組成の不均一性が生じたりしてしまい、特にディスプレイ材料や光情報記録担体の保護フィルムとして本発明のハードコート処理物品は適さなくなる。また、この範囲よりもケイ素含量が低くなりすぎると、表面の接触角が所望の範囲に高くすることができず、初期から防汚性が発現しない。

#### 【0021】

ケイ素含有の活性エネルギー線硬化型シリコーン樹脂の具体的な例としてはジメチルシロキサン誘導体であるが、その場合、活性エネルギー線の照射により重合する活性エネルギー線重合性基を含むことが必須である。

活性エネルギー線重合性基としては、例えばアクリル基等のラジカル重合性の二重結合やエポキシ基等のカチオン重合性基が挙げられる。特に好ましい活性エネルギー線重合性基としてはラジカル重合性のアクリレート基又はメタクリレート基であり、アクリレート基が最も好ましい。

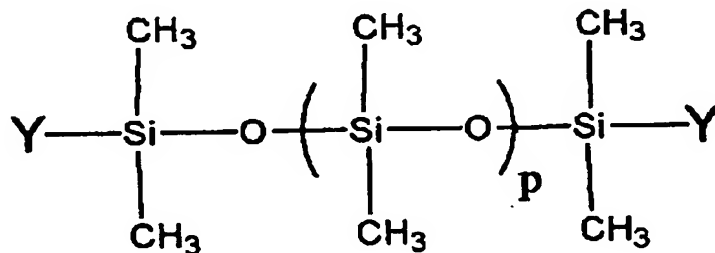
#### 【0022】

活性エネルギー線重合性基を含むポリジメチルシロキサンとしては、下記一般式（a）で表されるポリジメチルシロキサンのメチル基の10～25%が（メタ）アクリレート基を含有するアルキル基で置換されたポリジメチルシロキサンが好ましい。

一般式（a）

#### 【0023】

【化3】



#### 【0024】

一般式(a)において、Yは水素原子、メチル基、ヒドロキシル基またはメトキシ基を表し、又はpは10以上1500以下の整数を表す。

【0025】

メチル基が(メタ)アクリレート基を含有するアルキル基で置換される割合としては18~22%がより好ましく、16~19%であることが最も好ましい。(メタ)アクリレート基の割合がこれよりも少ないと、シリコン樹脂以外のハードコート構成素材との結合が弱くなり、擦りや拭取りによる防汚性低下が悪化する。またアクリレート基の割合がこれよりも多くなると結果的に所望のケイ素含量に高めることができず、防汚性が発現しなくなる。

(メタ)アクリレート基を含有するアルキル基としては $-(CH_2)_q-O-CO-C(X)=CH_2$ で表される基(qは2~8の整数を表し、3又は4が好ましい。Xは水素原子又はメチル基を表す。)が好ましい。

【0026】

活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂としては、例えばチッソ株式会社製UMS-182が挙げられる。また、信越化学工業株式会社製X-22あるいはX-24、東亜合成化学株式会社製GS1015、チッソ株式会社製UMS-992、RMS-044、RMS-083などから、共重合組成比、アクリル変性の程度を適宜変更し、本発明のSi含量とすることができる。

【0027】

本発明に用いるポリジメチルシロキサンは、特開平7-70246号公報、特開平7-76611号公報、特開平9-3392号公報、及び特開2001-226487号公報に記載の方法により合成できる。

【0028】

活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂の分子量としては1000~100000のものから選択できるが、2000~10000が好ましく、2500~5000であることがさらに好ましい。

【0029】

活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂の塗布量は0.4~45mg/m<sup>2</sup>であり、1~30mg/m<sup>2</sup>が好ましく、2~20mg/m<sup>2</sup>がより好ましく、3~8mg/m<sup>2</sup>が特に好ましい。この範囲よりも使用量が少ない場合は、防汚性能が十分発現せず、多い場合には表面組成の不均一性が生じてしまい、特にディスプレイ材料や光情報記録担体の保護フィルムとして本発明のハードコート処理物品は適さなくなる。ハードコート層を形成する硬化性組成物における活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂の使用量を設けるハードコート層の膜厚に応じて調整することにより、シリコン樹脂の塗布量が上記範囲となるようにすることができる。

【0030】

本発明の硬化性組成物における活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂の含有量は、該硬化性組成物に用いる全活性エネルギー線硬化型樹脂に対して好ましくは0.001~0.2質量%である。より好ましくは0.005~0.1質量%であり、最も好ましくは0.01~0.05である。

【0031】

本発明では、上記の活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂とフッ素含有化合物を併用することができる。フッ素含有化合物としては、ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、パーフルオロアルキルスルホンアミドエチルアクリレート、パーフルオロアルキルアミドエチルアクリレート等に代表されるパーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。具体的には、2-パーフルオロオクチルエチルメタアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート(日本メクトロン(株)製)、M-3633、M-3833、R-3633、R-3833等のアクリレート化合物((株)ダイキンファインケミカル研究所製)、AFC-1000、AFC-2000、FA-16等(共栄社化学(株)製)、メガファック531

A (大日本インキ (株) 製) などの重合性基を含有する化合物が挙げられる。

【0032】

本発明のハードコート処理物品は、防汚性を継続的に維持すると同時に、表面の鉛筆硬度を高める必要がある。そのため、ハードコート層の表面の鉛筆硬度は、ディスプレイ材料や建築材料、光情報記録担体等の用途に応じて最適値は異なるが、3H以上が好ましく、4H以上がより好ましく、5H以上が特に好ましい。

鉛筆硬度に関しては、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、9.8Nの荷重にて傷が認められない鉛筆の硬度として求めることができる。

【0033】

本発明では、鉛筆硬度を高めるため、ハードコート層を形成するための硬化性組成物には、シリコン樹脂以外に活性エネルギー線硬化型樹脂を含む。そのような樹脂として、エチレン性不飽和基を同一分子内に2個以上含む硬化性樹脂を含むことが好ましく、エチレン性不飽和基を同一分子内に3個以上含む硬化性樹脂を含むことがより好ましく、さらに同時に開環重合性基を含む硬化性樹脂との両方を含有することがより好ましい。

まず、上記エチレン性不飽和基を同一分子内に2個以上含む硬化性樹脂について詳しく説明する。

【0034】

好ましいエチレン性不飽和基の種類は、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、ビニルエーテル基であり、特に好ましくはアクリロイル基である。

エチレン性不飽和基を同一分子内に2個以上含む硬化性樹脂としては、分子内に2～6個のアクリル酸エステル基を有する多官能アクリレートモノマーや、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレートと称される分子内に数個のアクリル酸エステル基を有する分子量が数百から数千のオリゴマーなどを好ましく使用することができる。

【0035】

これら同一分子内に2個以上のアクリル基を有する硬化性樹脂の具体例としては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントetraアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を挙げることができる。

なお、同一分子内にエチレン性不飽和基を3個以上含む硬化性樹脂と共に、エチレン性不飽和基を1個もしくは2個含む硬化性樹脂 (モノマーあるいはオリゴマー) を併用してもよい。

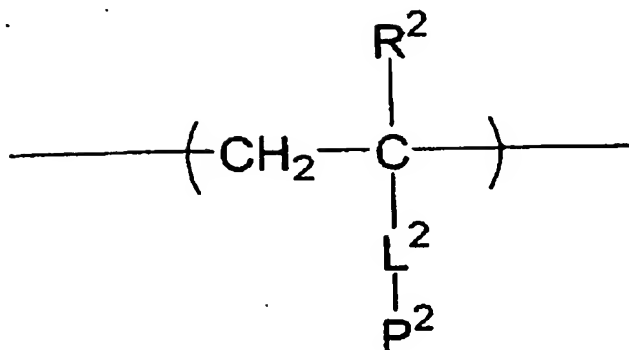
【0036】

また、本発明では同一分子内に3個以上のエチレン性不飽和基を有する硬化性樹脂として、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーも好ましく使用できる。以下、一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーについて詳細に説明する。

一般式(2)

【0037】

## 【化4】



## 【0038】

上記一般式(2)中、 $\text{R}^2$ は、水素原子または炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。

$\text{P}^2$ は、一価のエチレン性不飽和基またはエチレン性不飽和基を有する一価の基を表す。

$\text{L}^2$ は、単結合もしくは二価以上の連結基を表し、好ましくは単結合、 $\text{---O---}$ 、アルキレン基、アリーレン基および\*側で主鎖に連結する $\text{*---COO---}$ 、 $\text{*---CONH---}$ 、 $\text{*---OCO---}$ 、 $\text{*---NHCO---}$ である。

## 【0039】

好ましい $\text{P}^2$ としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基またはこれらの基のいずれかを含有する一価の基であり、最も好ましくはアクリロイル基またはこれを含有する一価の基である。

## 【0040】

一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、(i)対応するモノマーを重合させて直接エチレン性不飽和基を導入する手法で合成してもよく、(ii)任意の官能基を有するモノマーを重合して得られるポリマーに高分子反応によりエチレン性不飽和基を導入する手法で合成してもよい。また、上記(i)および(ii)の手法を組み合わせることもできる。重合反応としてはラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などが挙げられる。

上記(i)の方法を用いる場合、重合反応により消費されるエチレン性不飽和基と架橋性ポリマー中に残されるエチレン性不飽和基の重合性の差を利用することにより可能である。例えば、一般式(2)の $\text{P}^2$ が、アクリロイル基、メタクリロイル基またはこれらのいずれかを含有する一価の基である場合、架橋性ポリマーを生成させる重合反応をカチオン重合とすることで上記(i)の手法によって本発明の架橋性ポリマーを得ることができる。一方、 $\text{P}^2$ がスチリル基またはスチリル基を含有する一価の基である場合は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合のいずれの方法をとってもゲル化が進行しやすいため、通常上記(ii)の手法によって一般式(2)の架橋性ポリマーを合成する。

## 【0041】

このように上記(ii)の高分子反応を利用する手法は、一般式(2)中に導入されるエチレン性不飽和基の種類によらず、架橋性ポリマーを得ることが可能であり、有用である。

高分子反応は、(I)例えば2-クロロエチル基から塩酸を脱離させるようなエチレン性不飽和基をプレカーサー化した官能基を含むポリマーを生成させた後に官能基変換(脱離反応、酸化反応、還元反応など)によりエチレン性不飽和基に誘導する方法と、(II)任意の官能基を含むポリマーを生成させた後に、該ポリマー中の官能基と結合生成反

応が進行して共有結合を生成しうる官能基とエチレン性不飽和基の両方を有する反応性モノマーを反応させる方法が挙げられる。これら(I)、(II)の方法は組み合わせて行ってもよい。

ここで言う結合形成反応とは、一般に有機合成分野で用いられる結合生成反応のなかで共有結合を形成する反応であれば特に制限なく使用できる。一方で、架橋性ポリマーに含まれるエチレン性不飽和基が反応中に熱重合し、ゲル化してしまう場合があるので、できるだけ低温(好ましくは60℃以下、特に好ましくは室温以下)で反応が進行するものが好ましい。また反応の進行を促進させる目的で触媒を用いてもよく、ゲル化を抑制する目的で重合禁止剤を用いてもよい。

#### 【0042】

以下に好ましい高分子結合形成反応が進行する官能基の組み合わせの例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0043】

加熱もしくは室温で反応が進行する官能基の組み合わせとしては、

(イ) ヒドロキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基(例えば硫酸エステル)、ホルミル基、アセタール基、

(ロ) イソシアネート基に対して、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基、

(ハ) カルボキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、N-メチロール基、

(ニ) N-メチロール基に対して、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、

(ホ) エポキシ基に対して、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、N-メチロール基、

(ヘ) ビニルスルホン基に対してスルフィン酸基、アミノ基、

(ト) ホルミル基に対してヒドロキシル基、メルカプト基、活性メチレン基、

(チ) メルカプト基に対して、ホルミル基、ビニル基(アリル基、アクリル基など)、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基(例えば硫酸エステル)、

(リ) アミノ基に対して、ホルミル基、ビニル基(アリル基、アクリル基など)、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基(例えば硫酸エステル)、などの組み合わせが挙げられる。

#### 【0044】

以下に上記反応性モノマーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0045】

ヒドロキシル基含有ビニルモノマー(例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど)、イソシアネート基含有ビニルモノマー(例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレートなど)、N-メチロール基含有ビニルモノマー(例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど)、エポキシ基含有ビニルモノマー(例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、CYCLOMER-M100、A200(ダイセル化学工業(株)製)など)、カルボキシル基含有ビニルモノマー(例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリレート、安息香酸ビニル)、アルキルハライド含有ビニルモノマー(例えばクロロメチルスチレン、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート)、酸無水物含有ビニルモノマー(例えばマレイン酸無水物)、ホルミル基含有ビニルモノマー(例えばアクロレイン、メタ

クロレイン)、スルフィン酸基含有ビニルモノマー (例えばスチレンスルフィン酸カリウム)、活性メチレン含有ビニルモノマー (例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート)、ビニル基含有ビニルモノマー (例えばアリルメタクリレート、アリルアクリレート)、酸クロライド含有モノマー (例えばアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド)、アミノ基含有モノマー (例えばアリルアミン)、などが挙げられる。

【0046】

上記 (II) に記載した任意の官能基を含むポリマーは、反応性官能基とエチレン性不飽和基の両方を有する反応性モノマーの重合を行うことで得ることができる。また、ポリ酢酸ビニルを変性して得られるポリビニルアルコールのように反応性の低い前駆体モノマーの重合後、官能基変換を行うことで得ることもできる。

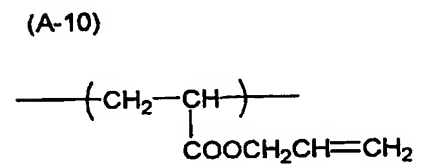
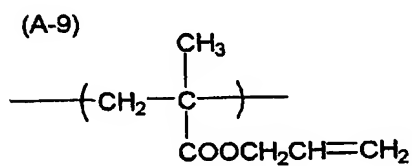
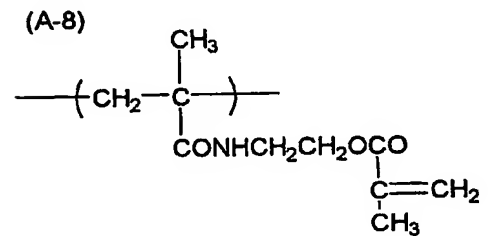
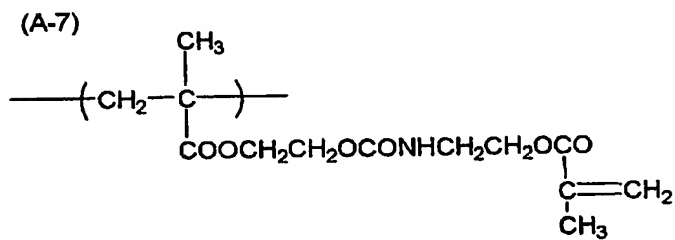
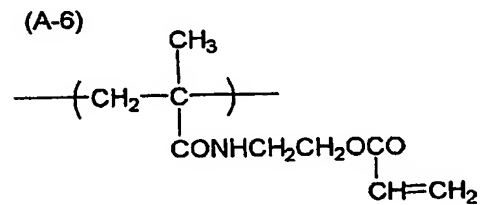
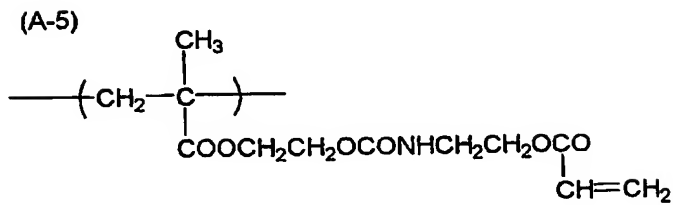
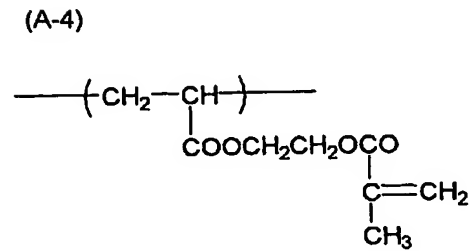
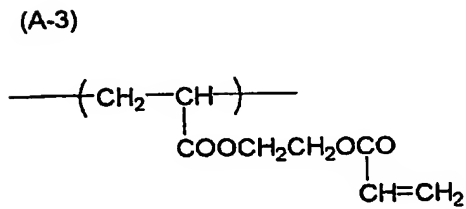
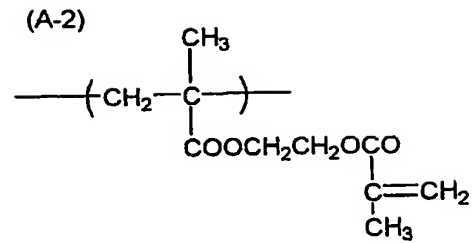
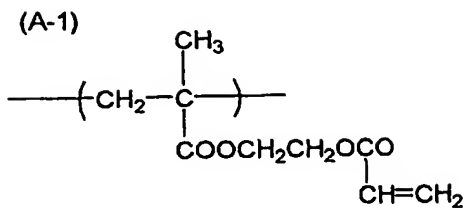
これらの場合の重合方法としては、ラジカル重合が最も簡便で好ましい。

【0047】

以下に一般式 (2) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

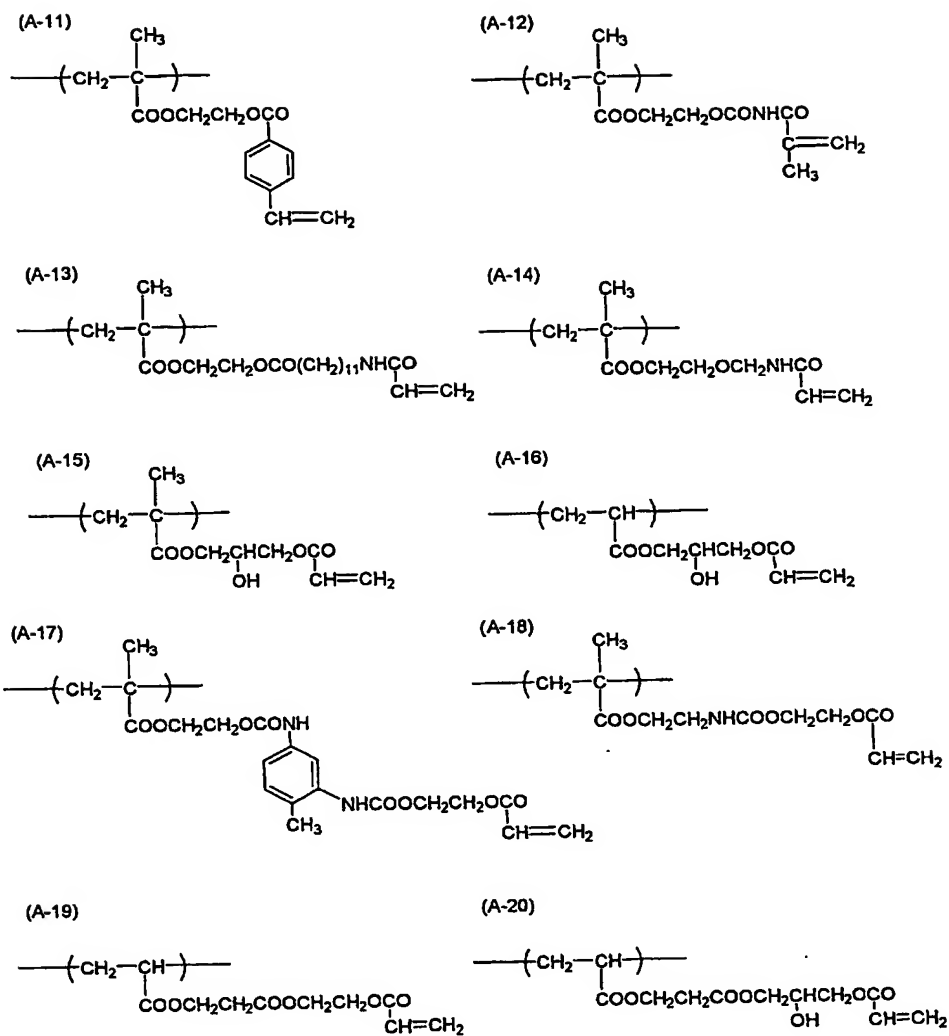
## 【化5】



【0049】



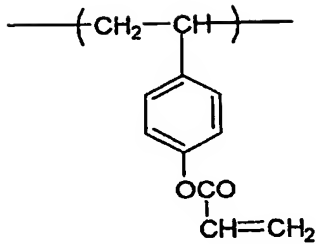
【化6】



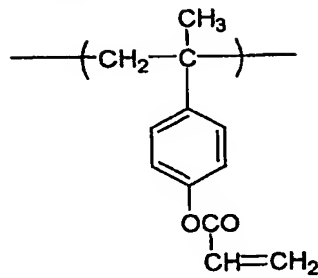
【0050】

【化 7】

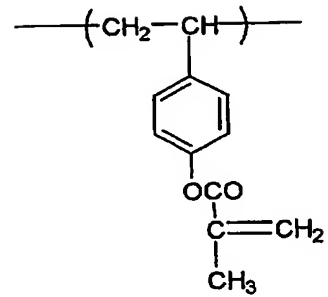
(A-21)



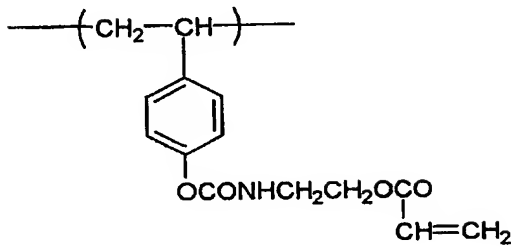
(A-22)



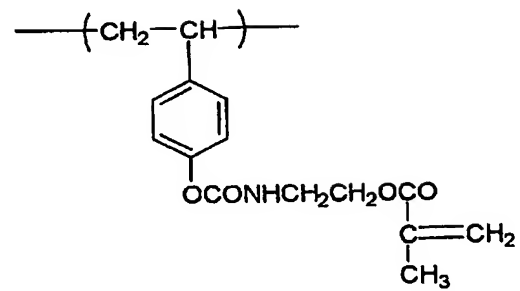
(A-23)



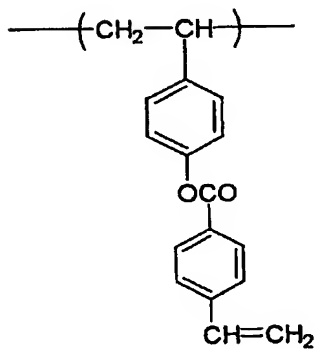
(A-24)



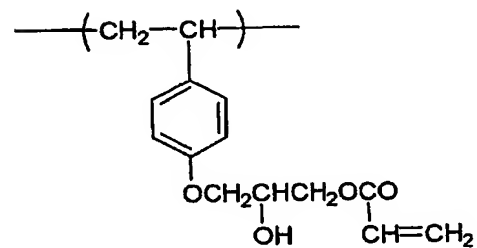
(A-25)



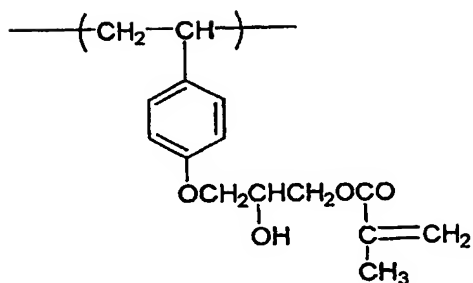
(A-26)



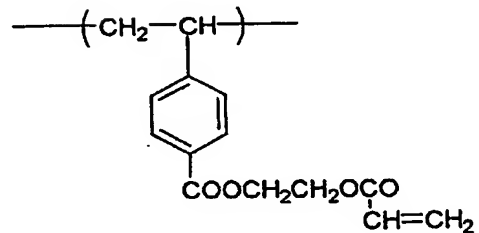
(A-27)



(A-28)



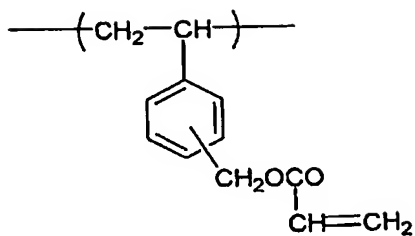
(A-29)



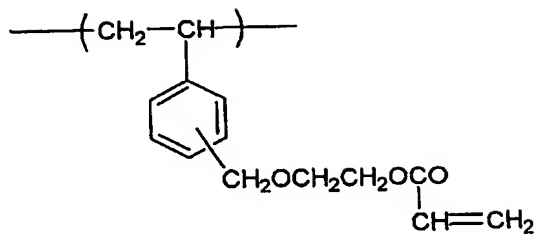
【 0 0 5 1 】

【化 8】

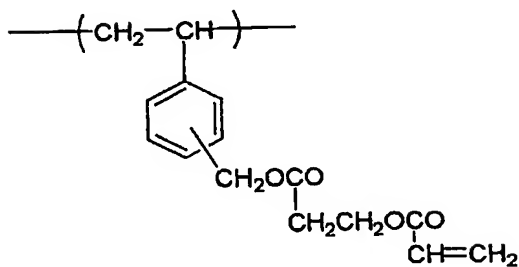
(A-30)



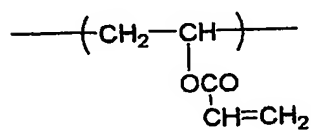
(A-31)



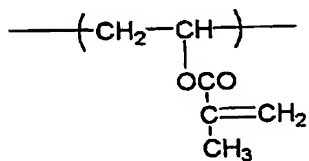
(A-32)



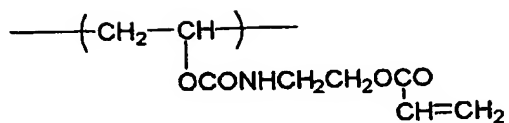
(A-33)



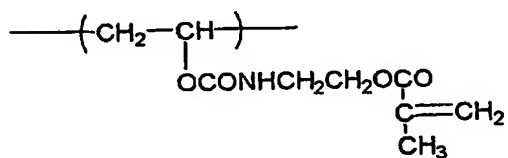
(A-34)



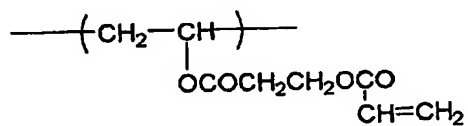
(A-35)



(A-36)



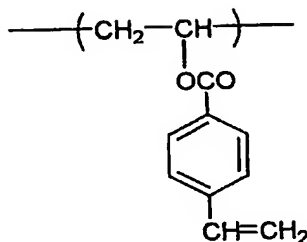
(A-37)



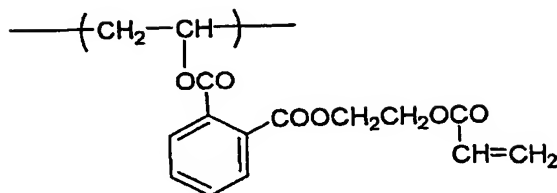
【 0 0 5 2 】

## 【化 9】

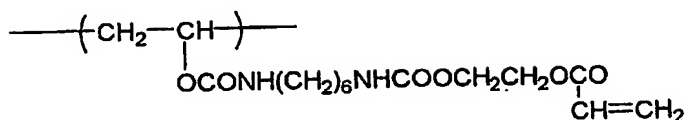
(A-38)



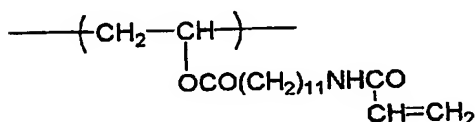
(A-39)



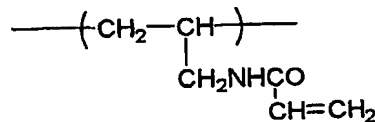
(A-40)



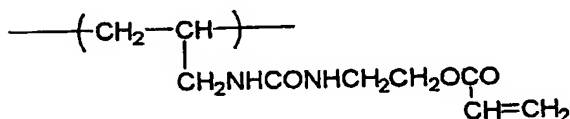
(A-41)



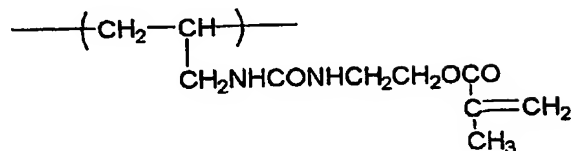
(A-42)



(A-43)



(A-44)



## 【0053】

本発明において、一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは複数種の一般式(2)で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、また、一般式(2)以外の繰り返し単位(例えばエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位)を含んだコポリマーでもよい。特に、架橋性ポリマーのT<sub>g</sub>や親疎水性をコントロールしたい場合や、架橋性ポリマーのエチレン性不飽和基の含有量をコントロールする目的で一般式(2)以外の繰り返し単位を含んだコポリマーとする手法は好適である。一般式(2)以外の繰り返し単位の導入方法は、(a)対応するモノマーを共重合させて直接導入する手法を用いてもよく、(b)官能基変換可能な前駆体モノマーを重合させ、高分子反応により導入する手法を用いてもよい。また、(a)および(b)の手法を組み合わせる導入することもできる。

## 【0054】

(a)の手法によって一般式(2)以外の繰り返し単位に対応するビニルモノマーを重合することによって導入する場合、好ましく用いられるモノマーとしては、後述する一般式(1)の説明において、一般式(1)以外の繰り返し単位に対応するビニルモノマーを重合することによって導入する場合に好ましく用いられるモノマーとして挙げたものと同様なものが挙げられる。それらのビニルモノマーは2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら以外のビニルモノマーはリサーチディスクロージャーNo. 19551(19

80年、7月)に記載されているものを使用することができる。なかでも、アクリル酸またはメタクリル酸から誘導されるエステル類およびアミド類、ならびに芳香族ビニル化合物が特に好ましく用いられる。

【0055】

また、一般式(2)で表される繰り返し単位を前記(ii)のように高分子反応で導入し、反応を完結させない場合、エチレン性不飽和基をプレカーサー化した官能基や反応性官能基を含む繰り返し単位を有する共重合体となるが、本発明ではこれを特に制限無く用いることができる。

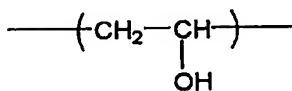
【0056】

上記で挙げたビニルモノマーから誘導されるエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位の大部分は前述した(b)官能基変換可能な前駆体モノマーを重合させ、高分子反応により導入することも可能である。一方で、本発明において一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、高分子反応のみによってではしか導入できない、一般式(2)以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。典型的な例としてポリ酢酸ビニルを変性して得られるポリビニルアルコールやポリビニルアルコールのアセタール化反応によって得られるポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらの繰り返し単位の具体的な例を以下に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

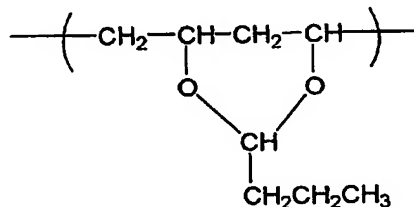
【0057】

【化10】

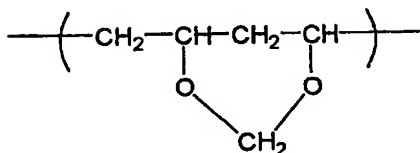
(N-1)



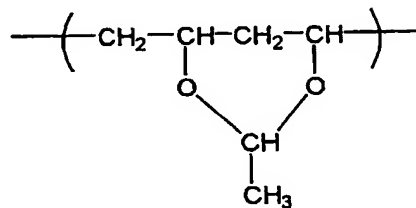
(N-2)



(N-3)



(N-4)



【0058】

本発明において一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中、一般式(2)で表される繰り返し単位が含まれる割合は、1質量%以上100質量%以下、好ましくは30質量%以上100質量%以下、特に好ましくは50質量%以上100質量%以下である。

【0059】

一般式(2)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい数量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定、ポリエチレングリコール換算値)の範囲は、1000以上100万以下、さらに好ましくは3000以上20万以下である。最も好ましくは5000以上10万以下である。

【0060】

以下に一般式(2)で表される繰返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表1に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた一般式(2)で表される繰返し単位とポリビニルアルコールなどの繰返し単位は前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰返し単位は、モノマー名を記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

【0061】

【表1】

	繰返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
P-1	A-1	100
P-2	A-1/n-ブチルメタクリレート	60/40
P-3	A-1/スチレン	80/20
P-4	A-1/N-tert-ブチルアクリルアミド	80/20
P-5	A-1/ブチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート	38/50/12
P-6	A-1/A-7/ヒドロキシエチルメタクリレート	20/67/13
P-7	A-1/A-9	80/20
P-8	A-1/A-11	50/50
P-9	A-6	100
P-10	A-13	100
P-11	A-14/ヒドロキシエチルメタクリレート	33/67
P-12	A-15/メタクリル酸	87/13
P-13	A-20/カルボキシエチルアクリレート	67/33
P-14	A-21	100
P-15	A-21/N-ビニルホルムアミド	90/10
P-16	A-25/4-ヒドロキシスチレン	66/34
P-17	A-30/クロロメチルスチレン/N-フェニルマレイミド	23/27/50
P-18	A-33/N-1/酢酸ビニル	88/11/1
P-19	A-37/N-1/酢酸ビニル	93/6/1
P-20	A-38/N-1/N-2/酢酸ビニル	22/8/69/1
P-21	A-40/N-1/酢酸ビニル	77/22/1

【0062】

つぎに、本発明に好ましく用いられる開環重合性基を含む硬化性樹脂について説明する。

開環重合性基を含む硬化性樹脂とは、カチオン、アニオン、ラジカルなどの作用により開環重合が進行する環構造を有する硬化性樹脂であり、この中でもヘテロ環状基含有硬化

性樹脂が好ましい。このような硬化性樹脂としてエポキシ誘導体、オキセタン誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、環状ラクトン誘導体、環状カーボネート誘導体、オキサゾリン誘導体などの環状イミノエーテル類などが挙げられ、特にエポキシ誘導体、オキセタン誘導体、オキサゾリン誘導体が好ましい。

本発明において、開環重合性基を有する硬化性樹脂を2種以上を組み合わせて併用してもよい。開環重合性基を含む硬化性樹脂は、同一分子内に2個以上の開環重合性基を含む硬化性樹脂が好ましく、同一分子内に3個以上の開環重合性基を含む硬化性樹脂がさらに好ましい。この場合、同一分子内に開環重合性基を1個または2個有する硬化性樹脂と同一分子内に開環重合性基を3個以上有する硬化性樹脂とを組み合わせてもよく、また同一分子内に開環重合性基を3個以上有する硬化性樹脂のみを2種以上組み合わせてもよい。

#### 【0063】

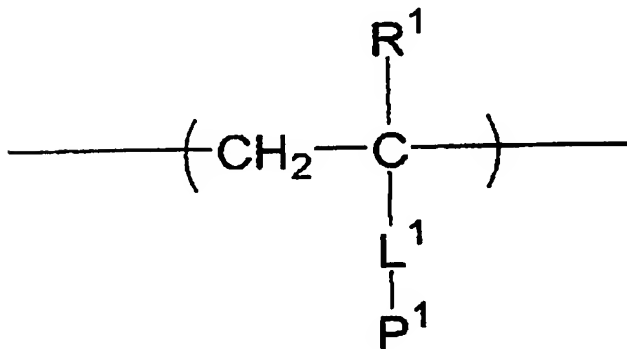
本発明で言う開環重合性基を有する硬化性樹脂とは、上記のような環状構造を有する硬化性樹脂であれば得に制限がない。このような硬化性樹脂の好ましい例としては、例えば単官能グリシジルエーテル類、単官能脂環式エポキシ類、2官能脂環式エポキシ類、ジグリシジルエーテル類（例えばグリシジルエーテル類としてエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル）、3官能以上のグリシジルエーテル類（トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリス（グリシジルオキシエチル）イソシアヌレートなど）、4官能以上のグリシジルエーテル類（ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルなど）、脂環式エポキシ類（セロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリッドGT-301、エポリッドGT-401（以上、ダイセル化学工業（株）製）、EHPPE（ダイセル化学工業（株）製）、フェノールノボラック樹脂のポリシクロヘキシルエポキシメチルエーテルなど）、オキセタン類（OX-SQ、PNOX-1009（以上、東亜合成（株）製）など）などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0064】

本発明では開環重合性基を有する硬化性樹脂として、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーを含有していることが特に好ましい。以下にこれら架橋性ポリマーについて詳細に説明する。

#### 【0065】

#### 【化11】



#### 【0066】

一般式（1）中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素原子数1以上4以下のアルキル基を表し、

好ましくは水素原子またはメチル基である。

$L^1$ は、単結合または二価以上の連結基であり、好ましくは単結合、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基および\*側で主鎖に連結する $*-COO-$ 、 $*-CONH-$ 、 $*-OCO-$ 、 $*-NHCO-$ である。

$P^1$ は、一価の開環重合性基または開環重合性基を有する一価の基であり、好ましい $P^1$ としては、エポキシ環、オキセタン環、テトラヒドロフラン環、ラクトン環、カーボネート環、オキサゾリン環などのイミノエーテル環などを有する一価の基が挙げられ、この中でも特に好ましくはエポキシ環、オキセタン環、オキサゾリン環を有する一価の基である。

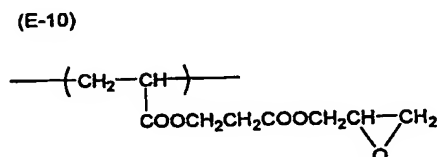
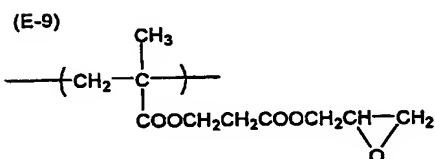
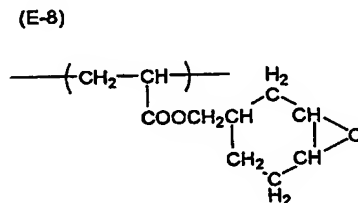
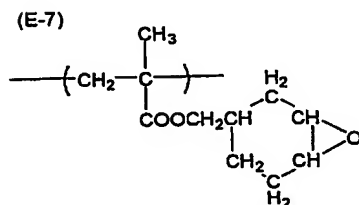
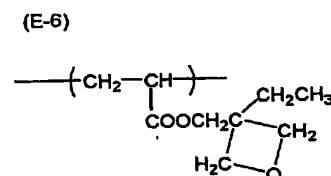
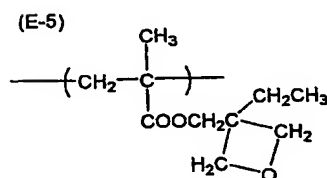
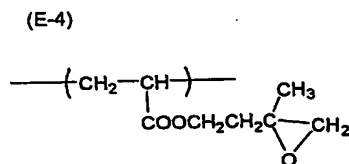
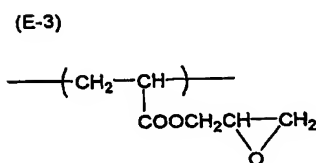
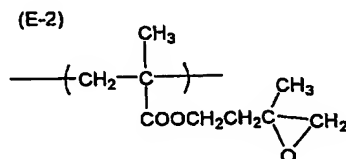
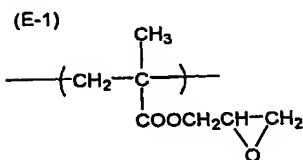
#### 【0067】

本発明において一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、対応するモノマーを重合させて合成することが簡便で好ましい。この場合の重合反応としてはラジカル重合が最も簡便で好ましい。

以下に一般式(1)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0068】

##### 【化12】

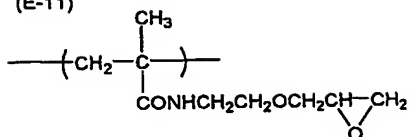


#### 【0069】

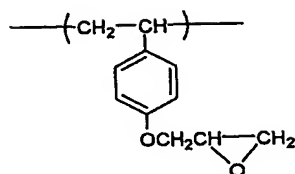


【化 1 3】

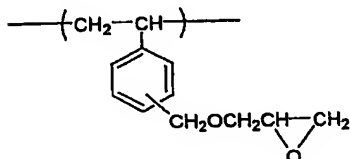
(E-11)



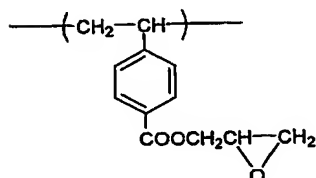
(E-12)



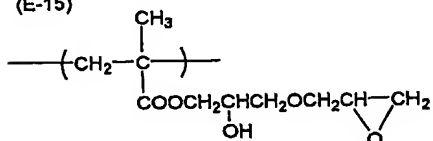
(E-13)



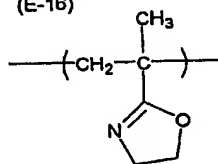
(E-14)



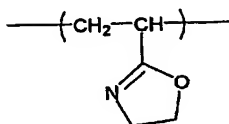
(E-15)



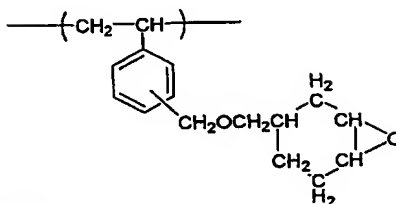
(E-16)



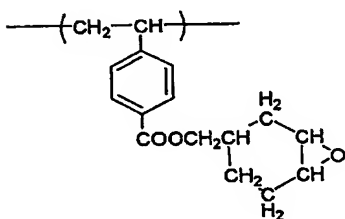
(E-17)



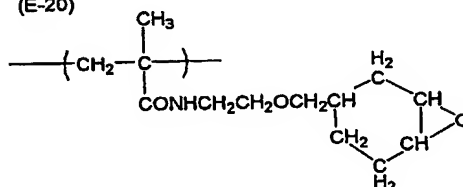
(E-18)



(E-19)



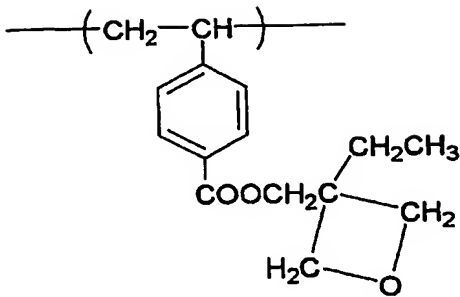
(E-20)



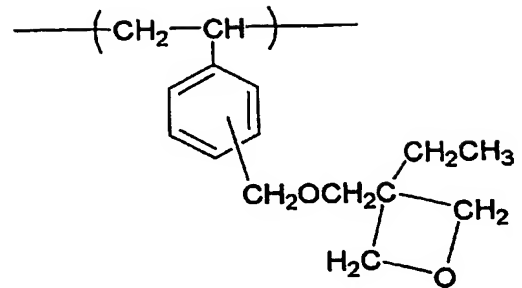
【0070】

## 【化14】

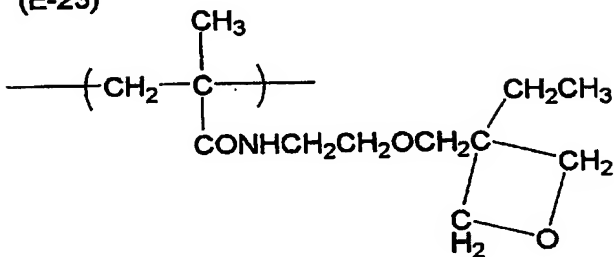
(E-21)



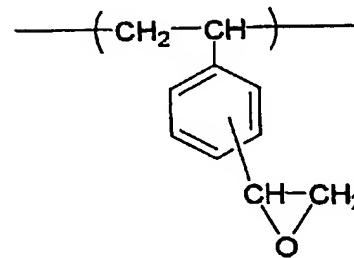
(E-22)



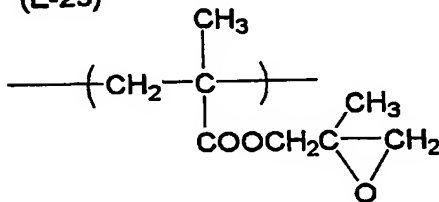
(E-23)



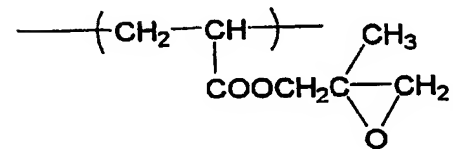
(E-24)



(E-25)



(E-26)



## 【0071】

本発明において、一般式(1)で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは複数種の一般式(1)で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、また、一般式(1)以外の繰り返し単位(例えば開環重合性基を含まない繰り返し単位)を含んだコポリマーでもよい。特に架橋性ポリマーのT<sub>g</sub>や親疎水性をコントロールしたい場合や、架橋性ポリマーの開環重合性基の含有量をコントロールする目的で一般式(1)以外の繰り返し単位を含有するコポリマーとする手法は好適である。一般式(1)以外の繰り返し単位の導入方法は、対応するモノマーを共重合させて導入する手法が好ましい。

## 【0072】

一般式(1)以外の繰り返し単位を、対応するビニルモノマーを重合することによって導入する場合、好ましく用いられるモノマーとしては、アクリル酸または $\alpha$ -アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)類から誘導されるエステル類(例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ペンチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、

2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシメトキシエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2-ジメチルプロピルアクリレート、3-メトキシプロピルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、3-ペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、*n*-オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、*n*-オクタデシルメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルネン-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど)

#### 【0073】

アクリル酸または $\alpha$ -アルキルアクリル酸（例えばメタクリル酸など）類から誘導されるアミド類（例えば、*N*-*i*-プロピルアクリルアミド、*N*-*n*-ブチルアクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド）、アクリル酸または $\alpha$ -アルキルアクリル酸（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など）、ビニルエステル類（例えば酢酸ビニル）、マレイン酸またはフマル酸から誘導されるエステル類（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど）、マレイミド類（*N*-フェニルマレイミドなど）、マレイン酸、フマル酸、*p*-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類（例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン）、芳香族ビニル化合物（例えばスチレン、*p*-クロルスチレン、*t*-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム）、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルサクシンイミド、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニル-*N*-メチルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニル-*N*-メチルアセトアミド、1-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類（例えばメチルビニルエーテル）、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等が挙げられる。

#### 【0074】

これらのビニルモノマーは2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら以外のビニルモノマーはリサーチディスクロージャーNo. 19551（1980年、7月）に記載されているものを使用することができる。

なかでも、アクリル酸またはメタクリル酸から誘導されるエステル類およびアミド類、ならびに芳香族ビニル化合物が特に好ましく用いられる。

#### 【0075】

一般式(1)以外の繰り返し単位として、開環重合性基以外の反応性基を有する繰り返し単位も導入することができる。特に、ハードコート層の硬度を高めたい場合や、基材もしくはハードコート層上に別の機能層を用いる場合の層間の接着性を改良したい場合、開環重合性基以外の反応性基を含むコポリマーとする手法が好適である。開環重合性基以外

の反応性基を有する繰り返し単位の導入方法是对应するビニルモノマー（反応性モノマー）を共重合する手法が簡便で好ましい。

【0076】

以下に、上記反応性モノマーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0077】

ヒドロキシ基含有ビニルモノマー（例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど）、イソシアネート基含有ビニルモノマー（例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレートなど）、N-メチロール基含有ビニルモノマー（例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど）、カルボキシ基含有ビニルモノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリレート、安息香酸ビニル）、アルキルハライド含有ビニルモノマー（例えばクロロメチルスチレン、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート）、酸無水物含有ビニルモノマー（例えばマレイン酸無水物）、ホルミル基含有ビニルモノマー（例えばアクロレイン、メタクロレイン）、スルフィン酸基含有ビニルモノマー（例えばスチレンスルフィン酸カリウム）、活性メチレン含有ビニルモノマー（例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート）、酸クロライド含有モノマー（例えばアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド）、アミノ基含有モノマー（例えばアリルアミン）、アルコキシシリル基含有モノマー（例えばメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン）などが挙げられる。

【0078】

本発明において、一般式（1）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマー中、一般式（1）で表される繰り返し単位が含まれる割合は、1質量%以上100質量%以下、好ましくは30質量%以上100質量%以下、特に好ましくは50質量%以上100質量%以下である。

【0079】

一般式（1）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい数重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定、ポリエチレングリコール換算値）の範囲は、1000以上100万以下、さらに好ましくは3000以上20万以下である。最も好ましくは5000以上10万以下である。

【0080】

以下に一般式（1）で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表2に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた一般式（1）で表される繰り返し単位は前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位は、モノマー名を記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

【0081】

【表 2】

	繰返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
K-1	E-1	100
K-2	E-1/n-ブチルメタクリレート	60/40
K-3	E-1/スチレン	80/20
K-4	E-1/N-tert-ブチルアクリルアミド	80/20
K-5	E-1/ブチルメタクリレート/ヒドキシエチルメタクリレート	40/50/10
K-6	E-1/メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン	70/30
K-7	E-1/E-5	50/50
K-8	E-1/E-7	50/50
K-9	E-1/E-11	80/20
K-10	E-5/メチルメタクリレート	70/30
K-11	E-7	100
K-12	E-7/E-17	60/40
K-13	E-13	100
K-14	E-14/E-1	67/33
K-15	E-17	100
K-16	E-18/クロロメチルスチレン	90/10
K-17	E-19/N-ビニルホルムアミド	66/34
K-18	E-21/E-3	30/70
K-19	E-22/N-フェニルマレイミド	50/50
K-20	E-3/酢酸ビニル	90/10
K-21	E-2	100

## 【0082】

本発明に用いることのできる開環重合性基を有する硬化性樹脂として、一般式(1)および(2)で表される両方の繰返し単位を含むポリマーも挙げることができる。この場合の一般式(1)および(2)の好ましい繰返し単位としては、前記したものと同じである。また、一般式(1)および(2)以外の繰返し単位を含んだコポリマーであってもエチレン性不飽和基および開環重合性基以外の反応性基を有する繰返し単位を含んだコポリマーであってもよい。

## 【0083】

一般式(1)および(2)で表される両方の繰返し単位を含む架橋性ポリマー中、一般式(1)で表される繰返し単位が含まれる割合は、1質量%以上99質量%以下、好ましくは20質量%以上80質量%以下、特に好ましくは30質量%以上70質量%以下

であり、一般式(2)で表される繰返し単位が含まれる割合は、1質量%以上99質量%以下、好ましくは20質量%以上80質量%以下、特に好ましくは30質量%以上70質量%以下である。

【0084】

一般式(1)および(2)で表される両方の繰返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定、ポリスチレン換算値)の範囲は、1000以上100万以下、さらに好ましくは3000以上20万以下である。最も好ましくは5000以上10万以下である。

【0085】

一般式(1)および(2)で表される両方の繰返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表3に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた一般式(1)および(2)で表される繰返し単位とポリビニルアルコールなどの繰返し単位は前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰返し単位は、モノマー名を記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

【0086】

【表 3】

	繰り返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
C-1	A-1/E-1	70/30
C-2	A-1/E-1/n-ブチルメタクリレート	60/30/10
C-3	A-1/E-1/スチレン	40/40/20
C-4	A-1/E-4/N-tert-ブチルアクリルアミド	50/30/20
C-5	A-1/E-5/E-7	40/40/20
C-6	A-1/A-7/ヒドロキシエチルメタクリレート/E-1	30/27/13/30
C-7	A-1/A-9/E-12	60/10/30
C-8	A-1/A-11/E-17	30/50/20
C-9	A-6/E-5	40/60
C-10	A-15/E-1	53/47
C-11	A-21/E-1	35/65
C-12	A-1/E-7/N-ビニルホルムアミド	60/30/10
C-13	A-25/E-19	60/40
C-14	A-30/E-14/N-フェニルマレイミド	60/30/10
C-15	A-33/E-12/N-1/酢酸ビニル	68/20/11/1
C-16	A-3/A-9/E-12	40/30/30
C-17	A-18/E-5	60/40
C-18	A-29/E-21	50/50
C-19	A-31/E-22	65/35
C-20	A-3/A-6/E-14	20/45/35

## 【0087】

本発明において、ハードコート層を形成するための硬化性組成物に、同一分子内に3個以上エチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂と同一分子内に3個以上の開環重合性基を含む硬化性樹脂との両方が含まれる場合、前記開環重合性基を含む硬化性樹脂の含有率は、前記エチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂と前記開環重合性基を含む硬化性樹脂との合計量に対して5～40質量%が好ましく、10～35質量%がより好ましく、20～30質量%であることが最も好ましい。

## 【0088】

エチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂と開環重合性基を含む硬化性樹脂を含有する硬化性組成物（以下、特に断りのない限り、「硬化性組成物」は、これら両者の硬化性樹脂を含有する組成物である）を硬化させる場合、両方の硬化性樹脂の架橋反応が進行することが好ましい。エチレン性不飽和基の好ましい架橋反応はラジカル重合反応であり、開環重

合性基の好ましい架橋反応はカチオン重合反応である。いずれの場合も活性エネルギー線的作用により、重合反応を進行させることができる。通常、重合開始剤と称される少量のラジカル発生剤およびカチオン発生剤（もしくは酸発生剤）を添加し、活性エネルギー線によりこれらを分解し、ラジカルおよびカチオンを発生させ重合を進行させることができる。ラジカル重合とカチオン重合は別々に行ってもよいが、同時に進行させることが好ましい。

#### 【0089】

上記硬化性組成物を活性エネルギー線照射により硬化する場合、低温で架橋反応が進行する場合が多く、好ましい。

本発明では、活性エネルギー線として、放射線、ガンマ線、アルファ線、電子線、紫外線などが用いられる。その中でも紫外線を用いて、ラジカルもしくはカチオンを発生させる重合開始剤を添加し、紫外線により硬化させる方法が特に好ましい。また紫外線を照射した後、加熱することにより、さらに硬化を進行させることができる場合があり、この方法を好ましく用いることができる。この場合の好ましい加熱温度は140℃以下である。

#### 【0090】

紫外線によってカチオンを発生させる光酸発生剤としては、トリアリールスルホニウム塩やジアリールヨードニウム塩などのイオン性の硬化性樹脂やスルホン酸のニトロベンジルエステルなどの非イオン性の硬化性樹脂が挙げられ、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」ぶんしん出版社刊（1997）などに記載されている硬化性樹脂等種々の公知の光酸発生剤が使用できる。この中で特に好ましくはスルホニウム塩もしくはヨードニウム塩であり、対イオンとしては $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などが好ましい。

#### 【0091】

紫外線によりラジカルを発生させる重合開始剤の例としてはアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのケトン、ベンゾイルベンゾエート、ベンズイン類、 $\alpha$ -アシロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン等の公知のラジカル発生剤が使用できる。また上記で挙げたように通常、光酸発生剤として用いられるスルホニウム塩やヨードニウム塩なども紫外線照射によりラジカル発生剤として作用するため、本発明ではこれらを単独で用いてもよい。また、感度を高める目的で重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例には、 $n$ -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー $n$ -ブチルホスフィン、およびチオキサントン誘導体等が含まれる。

#### 【0092】

重合開始剤は、それぞれ組み合わせて用いてもよいし、単独でラジカルとカチオンの両方を発生させるような硬化性樹脂の場合などは1種単独で用いることができる。重合開始剤の添加量としては、硬化性組成物中に含まれるエチレン性不飽和基含有硬化性樹脂と開環重合性基含有硬化性樹脂の総質量に対し、0.1～15質量%の範囲で使用する事が好ましく、1～10質量%の範囲で使用する事がさらに好ましい。

#### 【0093】

本発明において一般式（1）で表される繰り返し単位を有する架橋性ポリマーや、一般式（2）で表される繰り返し単位を有する架橋性ポリマー（以下、これらを合わせて「本発明のポリマー」と称する）を使用する場合は、通常、本発明のポリマーは固体もしくは高粘度液体となり単独での塗布は困難であり、ポリマーが水溶性の場合や水分散物とした場合は水系で塗布することもできるが、通常有機溶媒に溶解して塗布される。有機溶媒としては、本発明のポリマーを溶解し得るものであれば特に制限なく使用できる。

好ましい有機溶媒としては、メチルエチルケトン等のケトン類、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。また、前記した単官能もしくは多官能のビニルモノマーや、単官能、2官能または3官能以上の開環重合性基を有する硬化性樹脂が低分子量硬化性樹脂である場合、これらを併用すると、硬化性組成物の粘度を調節することが可能であり、溶媒を用いなくても塗布可能とすることもできる。



## 【0094】

また本発明では、硬化性組成物中に粒子充填剤としての微粒子を添加することが好ましい。微粒子を添加することでハードコート層の硬化収縮量を低減できるため、基材との密着性が向上したり、カールを低減したりできるので好ましい。微粒子としては、無機微粒子、有機微粒子、有機-無機複合微粒子のいずれも使用できる。無機微粒子としては例えば、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子などが挙げられる。このような無機微粒子は一般に硬質であり、ハードコート層に充填させることで、硬化時の収縮を改良できるだけでなく、表面の硬度も高めることができる。

## 【0095】

ただし、微粒子は一般にヘイズを増加させる傾向があるために、各必要特性のバランスの上で充填方法が調整される。特にヘイズを増加させないため、微粒子の粒子サイズは200nm以下であることが必要であり、好ましくは100nm以下であり、最も好ましくは30nm以下である。

## 【0096】

一般に、無機微粒子は本発明のポリマーや多官能ビニルモノマーなどの有機成分との親和性が低いため単に混合するだけでは凝集体を形成したり、硬化後のハードコート層がひび割れやすくなる場合がある。本発明では無機微粒子と有機成分との親和性を増すため、無機微粒子表面を有機セグメントを含む表面修飾剤で処理することができる。表面修飾剤は、無機微粒子と結合を形成するか無機微粒子に吸着しうる官能基と、有機成分と高い親和性を有する官能基を同一分子内に有するものが好ましい。

無機微粒子に結合もしくは吸着し得る官能基を有する表面修飾剤としては、シラン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム等の金属アルコキシド表面修飾剤や、リン酸基、硫酸基、スルホン酸基、カルボン酸基等のアニオン性基を有する表面修飾剤が好ましい。

さらに有機成分との親和性の高い官能基としては単に有機成分と親疎水性を合わせただけのものでもよいが、有機成分と化学的に結合しうる官能基が好ましく、特にエチレン性不飽和基、もしくは開環重合性基が好ましい。

本発明において好ましい無機微粒子表面修飾剤は、金属アルコキシドもしくはアニオン性基とエチレン性不飽和基もしくは開環重合性基を同一分子内に有する硬化性樹脂である。

## 【0097】

これら表面修飾剤の代表例として以下の不飽和二重結合含有のカップリング剤や、リン酸基含有有機硬化性樹脂、硫酸基含有有機硬化性樹脂、カルボン酸基含有有機硬化性樹脂等が挙げられる。

## 【0098】

- S-1  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- S-2  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OTi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
- S-3  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{OPO}(\text{OH})_2$
- S-4  $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OCOC}_5\text{H}_{10}\text{O})_2\text{POOH}$
- S-5  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$
- S-6  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COO}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{COO})_2\text{H}$
- S-7  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{X})\text{COOC}_5\text{H}_{10}\text{COOH}$
- S-8 3-(グリシジルオキシ)プロピルトリメトキシシラン

## 【0099】

ここで、Xは、水素原子あるいは $\text{CH}_3$ を表す。

## 【0100】

これらの無機微粒子の表面修飾は、溶液中でなされることが好ましい。無機微粒子を機械的に微細分散する時に、一緒に表面修飾剤を存在させるか、または無機微粒子を微細分散したあとに表面修飾剤を添加して攪拌するか、さらには無機微粒子を微細分散する前に表面修飾を行って（必要により、加温、乾燥した後に加熱、またはpH変更を行う）、そ

のあとで微細分散を行う方法でもよい。

表面修飾剤を溶解する溶液としては、極性の大きな有機溶剤が好ましい。具体的には、アルコール、ケトン、エステル等の公知の溶剤が挙げられる。

#### 【0101】

有機微粒子としては特に制限がないが、エチレン性不飽和基を有するモノマーからなるポリマー粒子、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等、および本発明における一般式(1)および(2)からなるポリマー粒子が好ましく用いられ、その他に、ポリシロキサン、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、ナイロン、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、アセチルセルロース、ニトロセルロース、ゼラチン等の樹脂粒子が挙げられる。これらの粒子は架橋されていることが好ましい。

微粒子の微細化分散機としては、超音波、ディスパー、ホモジナイザー、ディゾルバー、ポリトロン、ペイントシェーカー、サンドグラインダー、ニーダー、アイガーミル、ダイノミル、コボールミル等を用いることが好ましい。また、分散媒としては前述の表面修飾用の溶媒が好ましく用いられる。

#### 【0102】

硬化性組成物中の微粒子の充填量は、活性エネルギー線硬化型樹脂100質量部に対して、5~35質量部が好ましく、15~33質量部がより好ましく、25~30質量部が最も好ましい。

#### 【0103】

本発明においては、ハードコート層が耐擦傷性に優れるためには、ハードコート層の硬度がある程度大きいことが好ましい。硬度の観点から、ハードコート層の表面弾性率は4.0GPa程度以上が好ましく、より好ましくは4.5GPa以上である。表面弾性率が4.0GPa未満のハードコート層では、十分な鉛筆硬度及び耐擦傷性が得られない。なお、上記の表面弾性率をユニバーサル硬度で表すと、その値は250N/mm<sup>2</sup>程度以上が好ましく、より好ましくは300N/mm<sup>2</sup>以上である。

無機微粒子を添加することにより、表面弾性率を上げることができる。無機微粒子の添加量を増やすと脆性が悪くなるので、表面弾性率の上限は、10GPa、好ましくは9.0GPaである。従って、好ましい表面弾性率の範囲は、4.0~10GPaであり、特に好ましくは4.5~9.0GPaである。

#### 【0104】

上記表面弾性率は、微小表面硬度計（（株）フィッシャー・インスツルメンツ製：フィッシャースコープH100VP-HCU）を用いて求めた値である。具体的には、ダイヤモンド製の四角錐圧子（先端対面角度；136°）を使用し、押し込み深さが1μmを超えない範囲で、適当な試験荷重下での押し込み深さを測定し、除荷重時の荷重と変位の変化から求められる弾性率である。

また、前述の微小表面硬度計を用いて表面硬度をユニバーサル硬度として求めることもできる。ユニバーサル硬度は四角錐圧子の試験荷重下での押し込み深さを測定し、試験荷重をその試験荷重で生じた圧痕の幾何学的形状から計算される圧痕の表面積で割った値である。

上記の表面弾性率とユニバーサル硬度の間には、正の相関を有することが知られている。

#### 【0105】

ハードコート層の鉛筆硬度と脆性の両立化を図ることを検討した結果、同一分子内に3個以上エチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂に対して同一分子内に3個以上の開環重合性基を含む硬化性樹脂を混合した硬化性樹脂が、硬度は若干小さいが脆性が改善され、このような硬化性組成物を厚く塗布、硬化させハードコート層を形成することが有効である。

#### 【0106】

本発明のハードコート層の厚みは、鉛筆硬度と脆性の両立化のためには、 $3\mu\text{m}$ 以上が好ましい。ハードコート層の厚みをあまり厚くすると鉛筆硬度は向上するが、フィルムを曲げることが難しくなり、さらに曲げによる割れが発生しやすくなることから、ハードコート層の厚みは $40\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。従って、ハードコート層の厚みは、好ましくは $3\sim 40\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $4\sim 30\mu\text{m}$ である。

#### 【0107】

本発明のハードコート処理物品において、ハードコート層は単層でもよいし、複数層有していてもよい。この場合の単層とは、同一の硬化性組成物から硬化形成されたハードコート層を指し、塗布、乾燥後の組成が、同一組成のものであれば、複数回の塗布後、硬化して形成されていてもよい。一方、複数層とは組成の異なる複数の硬化性組成物から硬化、形成された層を指す。

本発明においては、ハードコート層が複数層ある場合、基材から最も離れた最表層のハードコート層に、防汚剤として前述した特定のケイ素含有率の活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を用いる。

なお、本発明では、製造工程上、簡便な単層であることが好ましい。

#### 【0108】

本発明のハードコート層は、活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性組成物を塗布後、活性エネルギー線の照射により硬化して形成された硬化皮膜からなる。該硬化性組成物の活性エネルギー線照射による硬化収縮率は、好ましくは $0\sim 15\%$ 、より好ましくは $0\sim 13\%$ 、さらに好ましくは $0\sim 11\%$ である。

上記硬化収縮率は、用いた活性エネルギー線、例えばUV光の照射前の硬化性組成物の密度と照射硬化後の硬化性組成物の密度を求め、その値から下記数式Aで計算して求めた値である。なお、密度はマイクロメトリック社製MULTIVOLUME PYCNOMETERで測定( $25^{\circ}\text{C}$ )した値である。

#### 【0109】

数式A: 体積収縮率 =  $\{1 - (\text{硬化前密度} / \text{硬化後密度})\} \times 100 (\%)$

#### 【0110】

本発明においては、ハードコート層の硬化方法として、活性エネルギー線の照射量・波長・照射時の雰囲気等重要である。活性エネルギー線の波長は開始剤の吸収波長と一致していることが必要であり、さらに照射量としては $100\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $300\sim 900\text{mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましく、 $500\sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ であることが最も好ましい。

また活性エネルギー線を照射するときの酸素濃度が $3\%$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $1\%$ 以下であり、 $0.3\%$ 以下であることが最も好ましい。

#### 【0111】

本発明のハードコート処理物品の基材としては、用途に応じた物を使用すればよく、特に制限は無い。例えば、基材の形状としては、シート状、板状、その他立体物等がある。基材形状に応じて、シート状基材を使用すれば、ハードコート処理物品はシートとなり、板状基材を使用すれば、ハードコート処理物品は板となり、その他立体物の基材を使用すれば、ハードコート処理物品は立体物となる。また、ハードコート処理物品が装飾処理等による装飾効果を有し、該装飾効果を利用した装飾目的としてハードコート処理物品を使用すれば、ハードコート処理物品は、化粧材となる。化粧材は、形状がシートならば化粧シート、形状が板ならば化粧板、形状が立体物ならば化粧部材等として使用される。

#### 【0112】

基材の材料としては、樹脂、紙、織布、不織布、金属、木材等が使用される。

具体的には、例えば、シート状の基材の材料としては、樹脂、紙、織布、不織布、金属、木材等が使用される。

該樹脂としては、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミ

ド等の樹脂を、単体又は異種の2種以上の混合物からなる、単層又は積層体からなるシートが使用される。但し、ダイオキシン等の環境上の問題から塩化ビニル樹脂以外が好ましい。シートの厚み（積層体の場合は総厚）は20～300 $\mu$ m程度である。

#### 【0113】

なお、上記熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレン（高密度、中密度、または低密度）、ポリプロピレン（アイソタクチック型、またはシンジオタクチック型）、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー等が用いられる。オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、上記に例示の如き結晶質ポリオレフィン樹脂からなるハードセグメントと、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、アタクチックポリプロピレン、スチレン-ブタジエンゴム、水素添加スチレン-ブタジエンゴム等のエラストマーから成るソフトセグメントを混合して得られるものが好ましい。ハードセグメントとソフトセグメントとの混合比は、〔ソフトセグメント/ハードセグメント〕=5/95～40/60（質量比）程度が好ましい。必要に応じて、エラストマー成分は、硫黄、過酸化水素等の公知の架橋剤によって架橋する。

#### 【0114】

また、シート状の基材の紙としては、坪量20～200 $g/m^2$ 程度の薄葉紙、上質紙、リター紙、和紙等が使用される。また、織布や不織布としては、ガラス、ビニロン、アクリル等からなるものが使用される。

シート状基材の金属としては、金属箔が使用される。

シート状基材の木材としては、杉、松、檜、樫、ラワン、チーク、メラピー等の樹木からなる厚さ50～500 $\mu$ m程度の突板等が使用される。

#### 【0115】

板状の基材としては、その形状は、平板、断面L字型等に屈曲した板、または曲面板等の物でシート状の基材よりも厚みが厚いものが使用される。その材料としては、シート状の基材で例示した材料等が使用される他、例えば、木材に於いては、更に、単板、合板、パーティクルボード、繊維板、集成材等が使用される。また、材料としては、押し出しセメント、スラグセメント、ALC（軽量気泡コンクリート）、GRC（硝子繊維強化コンクリート）、パルプセメント、木片セメント、石綿セメント、ケイ酸カルシウム、石膏、石膏スラグ等の非陶磁器窯業系材料、土器、陶器、磁器、セッター、硝子、珐瑯等のセラミックス等の無機質材料等も使用される。また、前記シート状の基材を板状基材と積層した積層物も板状基材として使用される。

#### 【0116】

立体物の基材としては、前記シート状の基材、上記板状の基材のところで、例示した材料からなる物が使用される。また、前記シート状の基材を立体物基材と積層した積層物も立体物基材として使用される。その他立体物の形状は、上記板状以外の各種三次元立体形状である。

#### 【0117】

本発明のハードコート処理物品として、ディスプレイ、ガラスや建築材料に貼り合わせる、または光情報記録担体の保護フィルムとして用いるハードコートフィルムを形成する場合、透明なフィルム状やシート、板状のプラスチックを基材とすることができる。具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース等のセルロース樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、シクロオレフィンポリマー等のフィルムやシートが好ましい。フィルムの厚みは20～300 $\mu$ mが好ましく、80～200 $\mu$ mがより好ましい。基材の厚みが薄すぎると膜強度が弱く、厚いと剛性が大きくなり過ぎる。シートの厚みは透明性を損わない範囲であればよく、300 $\mu$ m以上数mmのものが使用できる。

#### 【0118】

本発明のハードコート処理物品をハードコートフィルムとして用いる場合、ハードコー

ト層のヘイズは7%以下であることが好ましく、5%以下がさらに好ましく、3%以下が最も好ましい。ヘイズの評価法は、日本電色工業(株)製の濁度計「NDH-1001DP」を用いて測定したヘイズ＝(拡散光/全透過光)×100(%)として自動計測される値を用いた。

#### 【0119】

ハードコートフィルムは、カールを以下の数式Bで表したときの値が、マイナス15～プラス15の範囲に入っていることが好ましく、マイナス12～プラス12の範囲がより好ましく、さらに好ましくはマイナス10～プラス10である。このときのカールの試料内測定方向は、ウェッブ形態での塗布の場合、基材の搬送方向について測ったものである。

#### 【0120】

(数式B) カール＝1/R Rは曲率半径(m)

#### 【0121】

これは、ハードコートフィルムの製造、加工、市場での取り扱いで、ひび割れ、膜はがれを起こさないための重要な特性である。カール値が前記範囲にあり、カールが小さいことが好ましい。上記範囲にカールを小さくすることと高表面硬度とすることは、ハードコート層形成用の硬化性組成物の硬化前後の体積収縮率を15%以下とすることによって可能である。

カールの測定は、JISK7619-1988の「写真フィルムのカールの測定法」中の方法Aのカール測定用型板を用いて行われる。測定条件は25℃、相対湿度60%、調湿時間10時間である。

ここで、カールがプラスとはフィルムのハードコート層塗設側が湾曲の内側になるカールを言い、マイナスとは塗設側が湾曲の外側になるカールをいう。

また、本発明におけるハードコートフィルムは、上記したカール測定法に基づいて、相対湿度のみを80%と10%に変更したときの各カール値の差の絶対値が、24～0が好ましく、15～0がさらに好ましく、8～0が最も好ましい。この範囲とすると、さまざまな湿度下でフィルムを貼り付けたときにハンドリング性が良好で、剥がれ、ひび割れが防止できるので、好ましい。

#### 【0122】

本発明におけるハードコートフィルムの耐ひび割れ性は、ハードコート層塗設側を外側にして丸めたときに、ひび割れが発生する曲率直径が、50mm以下であることが好ましく、40mm以下がより好ましく、30mm以下が最も好ましい。エッジ部のひび割れについては、ひび割れがないか、ひび割れの長さが平均で1mm未満であることが好ましい。この耐ひび割れ性は、ハードコートフィルムの塗布、加工、裁断、貼りつけ等のハンドリングで割れ欠陥を出さないための重要な特性である。

#### 【0123】

本発明のハードコート処理物品において、ハードコート層の作製は、基材上に活性エネルギー線硬化塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、グラビア法、ワイヤーバー法、スロットエクストルージョンコーター法(単層、重層)、スライドコーター法等の公知の薄膜形成方法で塗布し、乾燥、活性エネルギー線照射して、硬化させることにより作製することができる。

塗布液における固形分の濃度は3～100質量%であり、好ましくは20～90質量%、更に好ましくは40～80質量%である。塗布液の粘度は1～60cpであり、好ましくは2～40cp、更に好ましくは3～20cpである。

乾燥は、塗布した液膜中の有機溶媒濃度が、乾燥後に5質量%以下になる条件が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。乾燥条件は、基材の熱的強度や搬送速度、乾燥工程長さなどの影響を受けるが、乾燥温度は35～150℃であり、好ましくは50～140℃、更に好ましくは70～130℃であり、乾燥時間は10～10000秒であり、好ましくは30～1000秒、更に好ましくは60～500秒である。できるだけ有機溶媒の含有率の低いほうが硬化時の重合率を高める点で好ましい。

。硬化時の活性エネルギー線の照射量は  $50 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$  であり、好ましくは  $200 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$  であり、さらに好ましくは  $400 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$  である。

#### 【0124】

さらに、基材とハードコート層の密着性を向上させる目的で、所望により基材の片面又は両面に、酸化法や凹凸化法等により表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、グロー放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理等が挙げられる。

更に、一層以上の下塗り層を設けることができる。下塗り層の素材としては塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエステル等の共重合体或いはラテックス、低分子量ポリエステル、ゼラチン等の水溶性ポリマー等が挙げられる。さらに下塗り層に酸化錫、酸化錫・酸化アンチモン複合酸化物、酸化錫・酸化インジウム複合酸化物等の金属酸化物や四級アンモニウム塩等の帯電防止剤を含有させることができる。

#### 【0125】

本発明のハードコート処理物品が、ディスプレイ、ガラスや建築材料に貼り合わせる、または光情報記録担体の保護フィルムとして用いるハードコートフィルムの場合には、粘着層を介して貼り合わせることが好ましい。ハードコートフィルムに粘着層を設置する工程において、あらかじめ一方の面にハードコート層が形成されたフィルムのハードコート層塗設面と異なる面に、粘着層を連続的に設けることができる。粘着層を設ける方法としては、予め形成された粘着層を貼り付ける方法（以下、適宜、間接法と称する）と、透光性フィルムの表面に、直接、粘着剤を塗布し、乾燥させることで粘着層を形成する方法（以下、適宜、直接法と称する。）と、の2つに大別することができる。

#### 【0126】

間接法の場合における「予め形成された粘着層を貼り付ける方法」とは、例えば、透光性フィルムと同じ大きさの離型フィルムの表面に、連続的に粘着剤を塗布し、乾燥させることで、離型フィルム的一方の面全域に粘着層を設け、その粘着層を透光性フィルムに貼り付ける方法を示す。その結果、透光性フィルムの他方の面全域には、離型フィルム付きの粘着層が設けられることになる。

#### 【0127】

直接法は、ロール状に巻回されたハードコートフィルムの先端を、所定の塗布領域まで送り出し、その透光性フィルム的一方の面の先端から末端まで、粘着剤を連続的に塗布し、塗膜を形成した後、順次、その塗膜を乾燥させて、透光性フィルムの他方の面全域に粘着層を設ける方法である。

#### 【0128】

上記の間接法及び直接法において、粘着剤の塗布手段としては、従来公知の塗布手段を用いることができる。具体的には、スプレー法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などが挙げられる。

また、乾燥手段としては、加熱乾燥、送風乾燥など、従来公知の手段を用いることができる。

#### 【0129】

粘着剤としては、アクリル系、ゴム系、シリコン系の粘着剤を使用することができるが、透明性、耐久性の観点から、アクリル系の粘着剤が好ましい。かかるアクリル系の粘着剤としては、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレートなどを主成分とし、凝集力を向上させるために、短鎖のアルキルアクリレートやメタクリレート、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートと、架橋剤との架橋点となりうるアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド誘導体、マレイン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレートなどと、を共重合したものを用いることが好ましい。主成分と、短鎖成分と、架橋点を付加するための成分と、の混合比率、種類を、適宜、調節することにより、ガラス転移温度（ $T_g$ ）や架橋密度を変えることがで



きる。

#### 【0130】

上記粘着剤と併用される架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ樹脂系架橋剤、メラミン樹脂系架橋剤、尿素樹脂系架橋剤、キレート系架橋剤が挙げられるが、この中でも、イソシアネート系架橋剤がより好ましい。かかるイソシアネート系架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トルイジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート類を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートHTL；武田薬品社製のタケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202；住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL；等を挙げることができる。

#### 【0131】

ハードコート層が設置された以外の面に粘着層が形成されるが、その後の工程においてロール状に巻き取られ、ハードコート層と粘着層とが密着してしまうこと防止するためにも、粘着層の表面には、離型フィルムが貼り付けられていることが好ましい。上述のように、間接法においては、予め、離型フィルムを貼りつけた状態とすることができる。一方、直接法の場合には、粘着層が透光性フィルムの表面に形成された後に、その粘着層の表面に離型フィルムを貼り付ける工程を新たに加えることが好ましい。

ここで、粘着層の表面に貼り付けられる離型フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセテートセルロースフィルムなどが挙げられる。

#### 【0132】

本発明のハードコート処理物品は、光情報記録担体の表面保護フィルムとして用いることができる。具体的には、光情報記録担体は、基盤と、基盤上に形成され情報信号を記録可能な記録層と、記録層上に形成され光を透過する透光層とから少なくともなり、本発明のハードコート処理物品（好ましくは、ハードコートフィルム）を透光層として記録層上に貼り合わせることが好ましい。

#### 【0133】

本発明の情報記録担体の基本的な構成は、基盤と、基盤上に形成され情報信号を記録可能な記録層と、記録層上に形成され光を透過する透光層とからなる。各々の構成要素は発明内容を阻害しない範囲で相互に入れ替えまたは組み合わせてもよい。各々は少なくとも1つずつ存在することが必要であるが、各々は複数層存在しても1つの層が組成や特性の異なる複数の層から構成されていてもよい。具体的には基盤／記録層／透光層／記録層／透光層のように基盤の片側に2層ずつの記録層と透光層を設けたり、透光層／記録層／基盤／記録層／透光層のように基盤の両面に記録層と透光層を配置したりすることもできる。上記構成以外にも、公知の静電気防止層、潤滑層、保護層、反射層などを設けてもよい。また、基盤の記録層とは反対側にレーベル印刷を施してもよい。

本発明の情報記録担体は、カートリッジ内部に装着されたものであってもよい。また、その大きさに制限はなく、ディスク状情報記録担体の場合には、例えば直径30～300mmの各種サイズを取ることができ、直径32、51、65、80、88、120、130、200、300mmなどであってもよい。

#### 【0134】

本発明の情報記録担体において、基盤は、後述する記録層及び透光層などを機械的に保持する機能を持つベースである。

その構成材料は、合成樹脂、セラミック、金属などいずれでもよい。合成樹脂の代表例

としては、ポリカーボネートやポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート・ポリスチレン共重合体、ポリビニルクロライド、脂環式ポリオレフィン、ポリメチルペンテンなどの各種熱可塑性樹脂や熱硬化樹脂、各種活性エネルギー線硬化樹脂（紫外線硬化樹脂、可視光硬化樹脂の例を含む）を好適に用いることができる。なお、これらは金属粉またはセラミック粉などを配合した合成樹脂であってもよい。セラミックの代表例としてはソーダライムガラス、ソーダアルミノ珪酸ガラス、ホウ珪酸ガラス、石英ガラスなどを用いることができる。金属としてはアルミ、銅、鉄などを用いることができる。

この中で耐湿性、寸度安定性及び価格などの点からポリカーボネートやアモルファスポリオレフィンが好ましく、ポリカーボネートが最も好ましい。

基盤の厚みは、他の層を機械的に保持する必要性から 0.3～3 mm が好ましく、望ましくは 0.6～2 mm であり、1.1 mm ± 0.3 mm の範囲のものが最も好適に用いられる。

#### 【0135】

基盤の表面には、通常、トラッキング用溝又はアドレス信号等の情報を表す凹凸（プレグループ）が形成される。このプレグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形又は押出成形する際に、直接基盤上に形成されることが好ましい。

また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより、行ってもよい。プレグループ層の材料としては、多価アルコールのアクリル酸モノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルのうちの少なくとも 1 種のモノマー（又はオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンプ）上に上記のアクリル酸エステル及び重合開始剤からなる混合液を塗布し、更に、この塗布液層上に基盤を載せたのち、基盤又は母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基盤と塗布層とを固着させる。次いで、基盤を母型から剥離することにより得ることができる。プレグループ層の層厚は一般に、0.01～100 μm の範囲にあり、好ましくは 0.05～50 μm の範囲である。

#### 【0136】

本発明において、基盤のプレグループのトラックピッチは、200～400 nm の範囲とすることが好ましく、250～350 nm の範囲とすることがより好ましい。

また、プレグループの溝深さは 10～150 nm の範囲とすることが好ましく、20～100 nm の範囲とすることがより好ましく、30～80 nm の範囲とすることが更に好ましい。また、その半値幅は、50～250 nm の範囲にあることが好ましく、100～200 nm の範囲であることがより好ましい。

#### 【0137】

本発明の情報記録担体に後述する光反射層を設ける場合には、光反射層が設けられる側の基盤表面に、平面性の改善、接着力の向上の目的で、下塗層を形成することが好ましい。

下塗層の材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；シランカップリング剤等の表面改質剤；を挙げることができる。

#### 【0138】

下塗層は、上記材料を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製した後、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコート等の塗布法により基盤表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は、一般に 0.005～20 μm の範囲とすることが好ましく、より好ましくは 0.01～10 μm の範囲である。

#### 【0139】

光反射層は、情報の再生時における反射率の向上の目的で、任意で、基盤と記録層との



間に設けることができる。光反射層は、レーザー光に対する反射率が高い光反射性物質を蒸着、スパッタリング又はイオンプレーティングすることにより基盤上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10～300nmの範囲とし、50～200nmの範囲とすることが好ましい。なお、光反射性物質の反射率は70%以上であることが好ましい。

#### 【0140】

反射率が高い光反射性物質としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi等の金属、半金属又はステンレス鋼を挙げることができる。これらの光反射性物質は単独で用いてもよいし、二種以上の組み合わせで用いてもよいし、又は合金として用いてもよい。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。特に好ましくは、Au、Ag、Al又はこれらの合金であり、最も好ましくは、Au、Ag又はこれらの合金である。

#### 【0141】

本発明の情報記録担体において、記録層とは、光学的または磁気的な記録手段により情報信号を該層へ記録することにより情報の記録又は書き換えができる機能を有した層であり、また光学的な再生手段（レーザー光など）により該層から情報信号の再生を行うことができる。記録層は、情報記録担体が再生専用型情報記録担体である場合には高反射率材料を用い、記録・再生型情報記録担体の場合には、記録または再生原理に従って、色素記録用材料、相変化記録用材料、光磁気記録用材料から選択して用いる。記録層の厚みは2～300nmが好ましく、特に5～200nmが好適に用いられる。

#### 【0142】

記録層に用いる光反射率材料としては、Au、Agなどが用いられる。

色素記録用の記録材料の具体的な例としては、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、アゾ色素、ナフトキノン色素、フルギド色素、ポリメチン色素、アクリジン色素などを用いることができる。

相変化記録用の記録材料としては、インジウム、アンチモン、テルル、セレン、ゲルマニウム、ビスマス、バナジウム、ガリウム、白金、金、銀、銅、錫、砒素などの合金（合金とは酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、フッ化物などを含む）を用いることができ、特にGeSbTe、AgInSbTe、CuAlTeSbなどを用いるのが好適である。インジウム合金とテルル合金の積層膜を用いて記録層としてもよい。

#### 【0143】

光磁気記録用の記録材料としては、テルビウム、コバルト、鉄、ガドリニウム、クロム、ネオジム、ジスプロシウム、ビスマス、パラジウム、サマリウム、ホルミウム、プロセオジム、マンガン、チタン、パラジウム、エルビウム、イッテルビウム、ルテチウム、錫などの合金（合金とは酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、フッ化物の例を含む）を用いることができ、特にTbFeCo、GdFeCo、DyFeCoなどに代表されるように遷移金属と希土類の合金で構成するのが好適である。更に、コバルトと白金の交互積層膜を用いて記録層としてもよい。

#### 【0144】

なお、これら記録層には、再生出力向上や書き換え回数向上、保存安定性向上等の目的で、補助膜、例えばシリコン、タンタル、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、クロム、ジルコニウムなどの合金（酸化物、窒化物、炭化物を含む）や高反射膜（アルミニウム、金、銀など）を併用して積層してもよい。

#### 【0145】

色素記録用の記録材料を用いる記録層には、再生に用いるレーザー光の波長領域に極大吸収を有する色素を含有していることが好ましく、特に、500nm以下の波長のレーザーで記録及び再生が可能のように、その波長領域に極大吸収を有する色素を含有していることがより好ましい。用いられる色素としては、例えば、シアニン色素、オキソノール色

素、金属錯体系色素、アゾ色素、フタロシアニン色素等が挙げられる。具体的には、特開平4-74690号公報、特開平8-127174号公報、特開平11-53758号公報、特開平11-334204号公報、特開平11-334205号公報、特開平11-334206号公報、特開平11-334207号公報、特開2000-43423号公報、特開2000-108513号公報、特開2000-158818号公報の各公報に記載されている色素、又は、トリアゾール、トリアジン、シアニン、メロシアニン、アミノプタジエン、フタロシアニン、桂皮酸、ピオロゲン、アゾ、オキソノールベンゾオキサゾール、ベンゾトリアゾール等の色素が挙げられ、シアニン、アミノプタジエン、ベンゾトリアゾール、フタロシアニン等の色素が好ましい。

#### 【0146】

記録層は、色素記録用の記録材料を用いる場合、前述した色素と、所望により結合剤とを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いで、この塗布液を前述の基盤のプレグルーブ表面、又は光反射層表面に塗布して塗膜を形成した後、乾燥することにより形成することができる。更に、塗布液中には、酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、及び潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加されてもよい。

また、色素や結合剤を溶解処理する方法としては、超音波処理、ホモジナイザー処理、ディスパー処理、サンドミル処理、スターラー攪拌処理等の方法を適用することができる。

。

#### 【0147】

塗布液の溶剤としては、例えば、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素及び結合剤の溶解性を考慮して単独で用いてもよいし、二種以上を適宜併用することもできる。

#### 【0148】

結合剤の例としては、例えば、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；及びポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素に対して0.01~50倍量（質量比）の範囲であることが好ましく、0.1~5倍量の範囲であることがより好ましい。結合剤を記録層に含有させることにより記録層の保存安定性を改良することも可能である。

#### 【0149】

このようにして調製される塗布液中の色素の濃度は、一般に0.01~10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5質量%の範囲にある。

#### 【0150】

塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。

塗布温度としては、23~50℃であれば特に問題はないが、好ましくは24~40℃、更に好ましくは25~37℃である。

#### 【0151】

記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は、一般に、20～500 nmの範囲にあり、好ましくは50～300 nmの範囲にある。

#### 【0152】

記録層には、該記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有させることができる。

褪色防止剤としては、一般的に一重項酸素クエンチャーが用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号公報、同59-81194号公報、同60-18387号公報、同60-19586号公報、同60-19587号公報、同60-35054号公報、同60-36190号公報、同60-36191号公報、同60-44554号公報、同60-44555号公報、同60-44389号公報、同60-44390号公報、同60-54892号公報、同60-47069号公報、同63-209995号公報、特開平4-25492号公報、特公平1-38680号公報、及び同6-26028号公報等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学会誌1992年10月号第1141頁等に記載のものを挙げることができる。

一重項酸素クエンチャー等の褪色防止剤の含有量は、記録層の全固形分中、通常、0.1～50質量%の範囲であり、好ましくは、0.5～45質量%の範囲、更に好ましくは、3～40質量%の範囲、特に好ましくは5～25質量%の範囲である。

#### 【0153】

記録層の表面には、透光層との密着性と、色素の保存性を高めるために、中間層（バリア層）が形成されていてもよい。バリア層は、Zn、Si、Ti、Te、Sm、Mo、Ge等のいずれか1原子以上からなる酸化物、窒化物、炭化物、硫化物等の材料からなる層であり。また、バリア層は、ZnS-SiO<sub>2</sub>のようにハイブリット化されたものでもよい。バリア層は、スパッタリング、蒸着イオンプレーティング等により形成すること可能で、その厚さは、1～100 nmとすることが好ましい。

#### 【0154】

本発明の情報記録担体において、透光層は、収束した再生光を物理的には記録層に導く機能を持ち、同時に記録層を化学的、機械的に保護する機能を持ち、表面保護の目的で本発明のハードコート処理物品を有する。本発明の透光層は基盤の厚みよりも薄く構成されたフィルムからなることが好ましい。

なお、本発明において「透光」とは、記録再生に用いる光学的手段の光の波長（例えば、600～800 nmや350～450 nmの光）に対して事実上透明（透過率70%以上、望ましくは80%以上）であることを意味する。

#### 【0155】

本発明の透光層は、吸湿膨張率8 ppm/%RH以上60 ppm/%RH以下の透光性フィルムを有することが好ましい。吸湿膨張率が上記範囲以外になると、環境変化によって記録再生適性が劣化し、記録再生の安定性が悪化することがある。より好ましい吸湿膨張率は8 ppm/%RH以上50 ppm/%以下であり、さらに好ましくは8 ppm/%RH以上40 ppm/%RHである。

#### 【0156】

本発明において、吸湿膨張率とは、環境を25℃20%RHから25℃80%RHまで変化させたときのフィルムの寸度変化率を意味する。すなわち、すなわち、25℃20%RHでのフィルムの大きさをL<sub>20</sub>、25℃80%RHでの大きさをL<sub>80</sub>としたときに、 $[(L_{80}-L_{20})/L_{20}]/(80-20)] \times 10^6$ が吸湿膨張率（単位はppm/%RH）である。例えば、フィルムを巾5 cm長さ28 cmのような長方形に裁断し、25℃20%RHと25℃80%RHとでのフィルム長さを測定することで求めることができる。

#### 【0157】

本発明に透光層に用いる透光性フィルムとしては、延伸により製造されないものが好ましい。延伸を用いて製造すると、延伸方向に光学異方性が生じることがあり、その場合、

本発明の情報記録担体の透光層としては好ましくないからである。

【0158】

本発明の情報記録担体において透光層が有するハードコート処理物品は、上記透光性フィルムを基材とすることができ、該透光性フィルム状にハードコート層を設けることが好ましい。

本発明のハードコート層をフィルムに塗布する場合、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、セルロース誘導体（特にセルロースアシレート）または環状ポリオレフィン、ポリメチルメタアクリル酸からなるフィルムが好ましく用いられる。

特に光情報記録担体の透光層として用いる場合はポリカーボネートあるいは環状ポリオレフィンが好ましく、ポリカーボネートであることが最も好ましい。

【0159】

本発明なる情報記録担体の透光層の厚みは、基盤の厚みよりも薄いことが好ましい。情報記録担体が傾いたときに増加する収差を考慮すると、その厚みは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、望ましくは $60 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に望ましくは $70 \sim 120 \mu\text{m}$ である。また厚みの一面中でのバラツキは最大で $\pm 3 \mu\text{m}$ 、望ましくは $\pm 2 \mu\text{m}$ 以下とする。更に望ましくは $\pm 1 \mu\text{m}$ 以下とする。

【0160】

本発明の光情報記録担体は、例えば、次のようにして情報の記録、再生が行われる。まず、光情報記録担体を所定の線速度（ $0.5 \sim 10 \text{ m/秒}$ ）、又は、所定の定角速度にて回転させながら、透光層側から対物レンズを介して青紫色レーザー（例えば、波長 $405 \text{ nm}$ ）などの記録用の光を照射する。この照射光により、記録層がその光を吸収して局所的に温度上昇し、例えば、ピットが生成してその光学特性を変えることにより情報が記録される。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録担体を所定の定線速度で回転させながら光学的手段として青紫色レーザーを用いてレーザー光を透光層側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0161】

記録・再生用の光学的手段となる $500 \text{ nm}$ 以下の発振波長を有するレーザー光源としては、例えば、 $390 \sim 415 \text{ nm}$ の範囲の発振波長を有する青紫色半導体レーザー、中心発振波長 $425 \text{ nm}$ の青紫色SHGレーザー等を挙げることができる。

また、記録密度を高めるために、ピックアップに使用される対物レンズのNAは $0.7$ 以上が好ましく、 $0.85$ 以上がより好ましい。

【実施例】

【0162】

以下に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0163】

実施例 1. 木質基材への塗装

1-1. ハードコート塗布液の調製

(1) h-1 液の調製

メチルエチルケトン（MEK）中にグリシジルメタクリレート（GMA）を溶解させ、熱重合開始剤（V-65（和光純薬工業（株）製）を滴下しながら $80^\circ\text{C}$ で2時間反応させ、得られた反応溶液をヘキサンに滴下し、沈殿物を減圧乾燥して得たポリグリシジルメタクリレート（化合物E-1、ポリスチレン換算分子量は $12,000$ ）をメチルエチルケトンに $50$ 質量％濃度になるように溶解した溶液 $100$ 質量部に、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA、ビスコート#295；大阪有機化学工業（株）製） $150$ 質量部（化合物E-1とTMPTAの合計に対し、エポキシ化合物E-1が $25$ 質量％）と光ラジカル重合開始剤（イルガキュア184、チバガイギー社製） $6$ 質量部（ラジカル重合モノマーに対して $4$ 質量％）と光カチオン重合開始剤（ロードシル2074、ローディア社製） $6$ 質量部（カチオン重合モノマーに対して $12$ 質量％）とメガファック531A（大日本インキ化学工業（株）製） $10$ 質量部（カチオン重合モノマーに対して $20$ 質量％）

を30質量部のメチルイソブチルケトンに溶解したものを攪拌しながら混合し、ハードコート層塗布液(h-1)を作製した。

【0164】

(2) その他の液の調製

上記h-1に対し、Si化合物(防汚剤)としてチッソ株式会社製アクリロキシプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体(UMS-182)を0.02質量%添加することによりh-2を調製した。

また、h-14にはチッソ株式会社製アクリロキシプロピルメチルシロキサン-ジメチルシロキサン共重合体UMS-182を、またh-20には信越化学工業株式会社製X-22-164Bを添加した。

この他、Si化合物の種類、添加量を変更することにより表4のようなハードコート液(h-2~h-36)を作製した。

【0165】

【表4】

ハドコト	備考	7クロルノマ	エポキシモノマー		使用量	種類	炭素子荒模相		防汚剤(シロキシナリ防汚剤)					膜厚( $\mu\text{m}$ )	防汚性	拭取り後 防汚性
			構造	使用量					構造	SI含率	アクリル重合率	分子量	添加量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	化合物濃度 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	化合物濃度 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	
h-1	比較例	TMPTA	化合物E-1	25%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0	0.0	35
h-2	本発明	TMPTA	化合物E-1	25%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-3	本発明	TMPTA	化合物E-1	32%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-4	本発明	TMPTA	化合物E-1	45%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-5	本発明	TMPTA	化合物E-1	18%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-6	本発明	TMPTA	化合物E-1	8%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-7	本発明	TMPTA	化合物E-1	0%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-8	本発明	TMPTA	化合物E-1	8%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	3.4	1.0	17
h-9	本発明	TMPTA	化合物E-1	8%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	1.8	0.5	8
h-10	本発明	TMPTA	化合物E-1	8%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	1.8	0.5	8
h-11	本発明	TMPTA	化合物E-1	8%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	1.8	0.5	8
h-12	本発明	BDDA	化合物E-1	25%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-13	比較例	TMPTA	化合物E-1	25%	—	—	—	—	B	37.2%	2%	10000	0.0200%	7.0	2.6	35
h-14	比較例	TMPTA	化合物E-1	25%	—	—	—	—	A	17.1%	1%	3500	0.0200%	7.0	1.2	35
h-15	本発明	TMPTA	化合物E-7	25%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-16	本発明	TMPTA	化合物E-21	25%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-17	本発明	TMPTA	比較化合物E	25%	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-18	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-19	比較例	DPHA	—	—	—	—	—	—	B	36.1%	3%	5500	0.0200%	7.0	2.5	35
h-20	比較例	DPHA	—	—	—	—	—	—	B	33.9%	8%	1800	0.0200%	7.0	2.4	35
h-21	比較例	DPHA	—	—	—	—	—	—	B	37.2%	2%	10000	0.0200%	7.0	2.6	35
h-22	比較例	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	17.1%	1%	3500	0.0200%	7.0	1.2	35
h-23	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0080%	2.8	0.9	35
h-24	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0030%	1.1	0.3	35
h-25	比較例	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0008%	0.3	0.1	35
h-26	比較例	DPHA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0	0.0	35
h-27	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0600%	21.0	6.4	35
h-28	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.1200%	42.0	12.8	35
h-29	比較例	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.2400%	84.0	25.6	35
h-30	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-31	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-32	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-33	本発明	TMPTA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-34	本発明	BDDA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-35	本発明	化合物A-1	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35
h-36	本発明	DPHA	—	—	—	—	—	—	A	30.5%	18%	3500	0.0200%	7.0	2.1	35

【0166】

なお、表4において、DPHAはジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、BDDAはブタンジオールアクリレートを表す。h-35の「化合物A-1」は、前述した表1中の「P-1」の質量平均分子量20,000のものである。

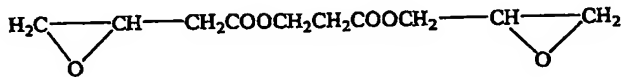
また、エポキシモノマーの比較化合物E、防汚剤の構造A、構造Bを下記に示す。下記防汚剤の構造A、BにおけるRは $-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基を表す。

さらに、表4に示すアクリル置換率とは、構造AまたはBの防汚剤においてメチル基がメタクリレート基を含有するアルキル基Rで置換された割合を示し、具体的には  $\left[ \frac{\text{Rの総数}}{\text{メチル基の総数} + \text{Rの総数}} \right] \times 100$  である。

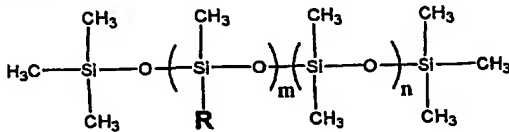
【0167】

【化15】

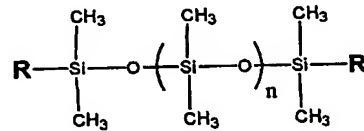
比較化合物E



構造A



構造B



【0168】

## 1-2. 木質系基材への塗装

木質系基材として合板の表面に木質化粧単板を貼り合わせたものを用い、ハードコート処理する側の表面をサンドペーパーを用いて研磨し、平滑にした。次いでこの研磨された表面にスプレーガンを用いて水性ニス厚みが5  $\mu\text{m}$ になるように塗布し、空气中で乾燥させた（プライマー処理）。次いで水性ニスを塗布した部分に表4に示すように各試料ハードコート塗布液を防汚剤の塗布量（シリコン化合物（Si化合物）およびSi原子の塗布量）が表4に示す量になるように塗布した。

その後、80℃で5分間乾燥した後、窒素雰囲気下（酸素濃度0.3%）で紫外線を照射（700  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）し、表面が35  $\mu\text{m}$ のハードコート層で覆われているハードコート処理品を作製した。h-8~11に関しては塗布液量を減じることによって膜厚を調整した。得られたハードコート層の膜厚は表4に示す。

【0169】

## 1-3. 評価

作製したハードコート処理品を、以下の試験方法に従って評価した。評価結果は、表4に示す。

## (1) 防汚性

表面に書いた速乾性油性インキ（ゼブラ製、「マッキー」（登録商標））を東レ（株）製「トレシー」（登録商標）を用いて数回擦ってふき取った状態の評価（◎は書いた跡が完全にふき取れた状態、○はほとんどふき取れたが僅かに残った状態、△は一部がふき取れずに残った状態、×は大部分がふき残った状態）。

## (2) 拭取り後防汚性

また、同じ場所を20回記入、拭取りを繰り返した後の状態を同様にして評価した。

【0170】

## 実施例2.

実施例1で作製したハードコート処理物品に対して、以下の評価を行った。評価結果を表5に示す。

## (1) 鉛筆硬度試験

作製したハードコート処理品を温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、9.8Nの荷重にて3Hの鉛筆で傷が認められない場合を○、見える場合を×、わずかに見える場合を△とした。

【0171】

## (2) 耐擦傷性

表面を#0000のステールウールを用い、 $1.96\text{ N/cm}^2$ の荷重を掛けながら擦った時の傷が目視で見えるようになる程度の評価(◎は300回こすっても跡が見えない状態、○は僅かに見える状態、△は跡が残るが100回までは跡がみえない状態、×は100回未満で跡が見える状態)。

【0172】

【表5】

ハードコート液	備考	膜厚( $\mu\text{m}$ )	鉛筆硬度	耐擦傷性
h-1	比較例	35	○	○
h-2	本発明	35	○	○
h-3	本発明	35	△	△
h-4	本発明	35	△	△
h-5	本発明	35	○	○
h-6	本発明	35	○	○
h-7	本発明	35	△	△
h-8	本発明	17	△	△
h-9	本発明	8	×	×
h-10	本発明	8	△	△
h-11	本発明	8	○	○
h-12	本発明	35	×	×
h-13	比較例	35	○	○
h-14	比較例	35	○	○
h-15	本発明	35	○	○
h-16	本発明	35	△	△
h-17	本発明	35	×	×
h-18	本発明	35	○	◎
h-19	比較例	35	○	◎
h-20	比較例	35	○	◎
h-21	比較例	35	○	◎
h-22	比較例	35	○	◎
h-23	本発明	35	○	◎
h-24	本発明	35	○	◎
h-25	比較例	35	○	◎
h-26	比較例	35	○	◎
h-27	本発明	35	○	◎
h-28	本発明	35	○	◎
h-29	比較例	35	○	◎
h-30	本発明	35	△	○
h-31	本発明	35	△	△
h-32	本発明	35	△	△
h-33	本発明	35	○	○
h-34	本発明	35	×	×
h-35	本発明	35	○	○
h-36	本発明	35	△	○

【0173】

実施例3. ハードコートフィルムの作製

## 3-1. フィルムへの塗布

厚さ $250\mu\text{m}$ のPET(2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム)の両面をコロナ処理し、ハードコート層を設置する面に屈折率1.55、ガラス転移温度 $37^\circ\text{C}$ のスチレン-ブタジエンコポリマーからなるラテックス(LX407C5、日本ゼオン(株))



製)と酸化錫・酸化アンチモン複合酸化物(FS-10D、石原産業(株)製)を質量で5:5の割合で混合し、乾燥後の膜厚が200nmとなるよう塗布し、帯電防止層付き下塗り層を形成した後、実施例1で作製したハードコート層用塗布液を防汚剤の塗布量(シリコン化合物(Si化合物)およびSi原子の塗布量)が表6に示す量になるように塗布しエクストルージョン方式で塗布、乾燥し、窒素雰囲気下(酸素濃度0.1%)で紫外線を照射( $700\text{ mJ/cm}^2$ )して表6記載の厚みのハードコートフィルムを作製した。

。

【0174】

## 3-2. 評価

ハードコートフィルムに関しても実施例1と同様に鉛筆硬度、耐擦傷性、防汚性を評価した。またフィルムの脆性と面状は以下のように評価した。評価結果を表6に示す。

## (1) 脆性

ハードコート層塗設側を外側にして丸めたときに、ひび割れが発生する曲率直径を求めた。50mm以下でひび割れが発生したものを×、20mm以下でもひび割れが発生しなかったものを○、その他を△とした。

## (2) 面状

15cm×15cmの面積を目視により表面状態を確認し、欠陥が確認できなかったものを○、3個以上の欠陥が見られたものを×、それ以外のものを△とした。

【0175】

【表 6】

ハート コート 液	備考	Si化合物塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	Si原子塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )	膜厚(μm)	鉛筆硬度	耐擦傷性	防汚性	拭取り後 防汚性	脆性	面状
h-1	比較例	0.0	0.0	20	○	○	×	×	○	○
h-2	本発明	4.0	1.2	20	○	○	◎	◎	○	○
h-3	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	○	○
h-4	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	△	○
h-5	本発明	4.0	1.2	20	○	○	◎	◎	△	○
h-6	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	×	○
h-7	本発明	4.0	0.6	10	△	△	◎	◎	△	○
h-8	本発明	2.0	0.3	5	×	×	◎	◎	○	○
h-9	本発明	1.0	0.3	5	△	△	◎	◎	○	○
h-10	本発明	1.0	0.3	5	○	○	◎	◎	○	○
h-11	本発明	4.0	1.2	20	×	×	◎	◎	○	○
h-12	本発明	4.0	1.5	20	○	○	○	×	○	×
h-13	比較例	4.0	0.7	20	○	○	×	×	○	○
h-14	比較例	4.0	1.2	20	○	○	◎	◎	○	○
h-15	本発明	4.0	1.2	20	○	○	◎	◎	○	○
h-16	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	△	○
h-17	本発明	4.0	1.2	20	×	×	◎	◎	△	○
h-18	本発明	4.0	1.2	20	○	◎	◎	×	○	×
h-19	比較例	4.0	1.4	20	○	◎	○	×	○	×
h-20	比較例	4.0	1.4	20	○	◎	○	×	○	×
h-21	比較例	4.0	1.5	20	○	◎	○	×	○	○
h-22	比較例	4.0	0.7	20	○	◎	○	○	○	○
h-23	本発明	1.6	0.5	20	○	◎	○	△	○	○
h-24	本発明	0.6	0.2	20	○	◎	○	×	○	○
h-25	比較例	0.2	0.1	20	○	◎	○	×	○	○
h-26	比較例	0.0	0.0	20	○	◎	○	×	○	○
h-27	本発明	12.0	3.7	20	○	◎	◎	◎	○	△
h-28	本発明	24.0	7.3	20	○	◎	◎	◎	○	△
h-29	比較例	48.0	14.6	20	○	◎	◎	◎	○	×
h-30	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	○	○
h-31	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	○	○
h-32	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	○	○
h-33	本発明	4.0	1.2	20	○	○	◎	◎	○	○
h-34	本発明	4.0	1.2	20	×	×	◎	◎	○	○
h-35	本発明	4.0	1.2	20	○	○	◎	◎	○	○
h-36	本発明	4.0	1.2	20	△	△	◎	◎	○	○

## 【0176】

実施例 1～3 の結果 (表 4～6) から、以下のことがわかる。

## a. 防汚剤添加の効果 (シリコン樹脂添加の効果)

h-1、h-26 に対して本発明の防汚剤を好ましい添加量添加した h-2、h-18 では拭取り後も含めて防汚性が優れていることがわかる。

## 【0177】

## b. 防汚剤中の Si 含率の影響

h-2、h-18 に対し、Si 含率の高い防汚剤を添加した h-13 や h-19、20、21 では最初の防汚性はあるものの、拭取り後の防汚性は劣ることがわかる。また、フィルム の面状も表面に微細な凹凸が生じることがあり、好ましくないことがわかった。

一方 Si 含率の低い防汚剤を添加した h-14 や h-22 では最初から防汚性が発現しないことがわかった。

## 【0178】

## c. 防汚剤の添加量の影響

h-18 に対して防汚剤の添加量を h-27、28、29 のように増加させたとき、フィルム の面状も表面に微細な凹凸が生じることがあり、好ましくないことがわかった。

また、h-23、24、25 のように防汚剤の添加量を減らしていくと、防汚の効果が

低減してしまうことが判った。

【0179】

d. エポキシモノマー添加量の影響（開環重合性基を含む硬化性樹脂の効果）

h-2 に対して、エポキシモノマーの添加量を h-5、6、7 と減じていくと、脆性が悪化していく。また添加量を h-3、4 のように増やしていった場合、増やしすぎると硬度や耐擦傷性が悪化することがわかる。

【0180】

e. 膜厚の効果

脆性が悪化した h-6 に対し、h-8、9 と膜厚を下げることで脆性を改良できるが、硬度や耐擦傷性は悪化してしまうため、脆性と硬度を両立させるにはエポキシモノマーが有用であることがわかる。

【0181】

f. アクリルモノマー種の影響（エチレン性不飽和基を含む硬化性樹脂の効果）

h-2 に対して h-12、あるいは h-18 に対して h-33、34 のようにアクリルモノマーを変更すると硬度に影響が出ることがわかる。官能基が 1 分子内に 2 個しかない BDDA より 3 個以上ある化合物（TMP TA、DP HA、A-1）を用いた場合の方が、硬度、耐擦傷性が優れる。

【0182】

実施例 4. 液晶ディスプレイへのハードコートフィルムの貼付け

4-1. 粘着層の形成

アクリル系共重合体（溶剤：酢酸エチル／トルエン＝1／1）と、イソシアネート系架橋剤（溶剤：酢酸エチル／トルエン＝1／1）と、を 100：1（質量比）で混合し、粘着剤塗布液 A を調製した。この粘着剤塗布液 A を用いて、間接法にて、離型フィルムの表面に粘着層を設けた。

ロール状に巻回されたポリエチレン製離型フィルムを搬送しながら、その離型フィルムの表面に乾燥後の厚さが  $20\mu\text{m}$  となるように粘着剤塗布液 A を塗布した。その後、乾燥領域において  $100^{\circ}\text{C}$  で乾燥させ、粘着層が設けられた離型フィルムを得た。

【0183】

4-2. 液晶ディスプレイへの貼り付け

実施例 2 で作製したハードコートフィルムの、ハードコート層を塗布していない面に、上で作製した粘着剤を転写し、液晶ディスプレイへの貼り合わせた。

【0184】

4-3. 評価

ここで作製した液晶ディスプレイ表面の表面擦傷性、防汚性を実施例 1 と同様に評価したところ、実施例 1 と同様な傾向の結果が得られた。結果を表 7 に示す。

【0185】

【表7】

ハードコート液	備考	膜厚( $\mu$ m)	鉛筆硬度	耐擦傷性	防汚性	拭取り後防汚性
h-1	比較例	20	○	○	×	×
h-2	本発明	20	○	○	◎	◎
h-3	本発明	20	△	△	◎	◎
h-4	本発明	20	△	△	◎	◎
h-5	本発明	20	○	○	◎	◎
h-6	本発明	20	○	○	◎	◎
h-7	本発明	20	△	△	◎	◎
h-8	本発明	10	△	△	◎	◎
h-9	本発明	5	×	×	◎	◎
h-10	本発明	5	△	△	◎	◎
h-11	本発明	5	○	○	◎	◎
h-12	本発明	20	×	×	◎	◎
h-13	比較例	20	○	○	○	×
h-14	比較例	20	○	○	×	×
h-15	本発明	20	○	○	◎	◎
h-16	本発明	20	△	△	◎	◎
h-17	本発明	20	×	×	◎	◎
h-18	本発明	20	○	◎	◎	◎
h-19	比較例	20	○	◎	○	×
h-20	比較例	20	○	◎	○	×
h-21	比較例	20	○	◎	○	×
h-22	比較例	20	○	◎	×	×
h-23	本発明	20	○	◎	○	○
h-24	本発明	20	○	◎	○	△
h-25	比較例	20	○	◎	×	×
h-26	比較例	20	○	◎	×	×
h-27	本発明	20	○	◎	◎	◎
h-28	本発明	20	○	◎	◎	◎
h-29	比較例	20	○	◎	◎	◎
h-30	本発明	20	△	○	◎	◎
h-31	本発明	20	△	△	◎	◎
h-32	本発明	20	△	△	◎	◎
h-33	本発明	20	○	○	◎	◎
h-34	本発明	20	×	×	◎	◎
h-35	本発明	20	○	○	◎	◎
h-36	本発明	20	△	○	◎	◎

## 【0186】

実施例5. 光情報記録担体の作製

## 5-1. 基盤、記録層の作製

スパイラル状のグルーブ（深さ100nm、幅120nm、トラックピッチ320nm）を有し、厚さ1.1mm、直径120mmの射出成形ポリカーボネート樹脂（帝人社製ポリカーボネート、商品名：パンライトAD5503）基板のグルーブを有する面上に、Agをスパッタして100nmの厚さの光反射層を形成した。

## 【0187】

その後、オラゾールブルGN（記録素材1、フタロシアニン系色素、cibaスペシャリティケミカル社製）20gを2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール1リットル中に添加し、2時間超音波処理を行って溶解し、記録層形成用の塗布液を調製した。調製された塗布液を、光反射層上に回転数を300~4000rpmまで変化させながら、2

3°C、50%RHの条件でスピンコート法により塗布した。その後、23°C、50%RHで1~4時間保存して形成された記録層の膜厚は100nmであった。そして、記録層上に、ZnS-SiO<sub>2</sub>を厚さ5nmになるようにスパッタし、中間層（バリア層）を形成した。

#### 【0188】

##### 5-2. ハードコートフィルムベースの作成

###### (1) セルロースアシレートフィルム(TAC)の製造法

繰り返し単位が $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ のアジピン酸とエチレングリコールからなる平均分子量2125の両末端ジヒドロキシポリエステルとトリレンジイソシアナート(TDI)とを処理し、平均分子量7300のメチレンクロライド可溶性ポリエステル-ウレタン樹脂を合成した。この化合物をPU-1とする。このPU-1に、セルロースアセテートを加え、下記の組成のドープを得た。

#### 【0189】

セルローストリアセテート	100質量部
PU-1	15質量部
メチレンクロライド	270質量部
ブタノール	7質量部
メタノール	70質量部
トリアジン	9質量部

#### 【0190】

この組成物を密閉容器に投入し、加圧下で、80°Cに保持しながら、攪拌して完全に溶解する。次にこのドープを濾過し、冷却して25°Cに保持しながら回転する直径30cmのジャケット付ドラム上に流延した。ドラムは伝熱性、耐蝕性、平面性を兼ねる必要からSB材の上に、約50μmのNi層を鍍金し、さらに約40μmのハードクロム鍍金を2回施した表面を、0.01~0.05Sの超鏡面研磨したものを使用した。このときドラムは、ジャケットに冷水を通水し、表面温度は0°Cとなるように保持しておく。流延速度は3m/分に固定し、流延位置から流延方向に270度回転した位置で剥取ロールを介してフィルムを剥離し、3.15m/分の速度でベースをひきとり、流延方向に5%流延する。剥ぎ取ったベースは、両サイドを固定し、70°Cの熱風によって乾燥し、厚さ80μmのフィルムを得た。湿度を変化させたときのフィルムの長さを測定することによって求められた吸湿膨張係数は、40ppm/%RHであった。

#### 【0191】

###### (2) 環状ポリオレフィンフィルム(OLE)の作製

ジシクロペンタジエン・テトラシクロドデセンの開環共重合体を水素添加してなる環状オレフィン樹脂(ガラス転移温度98°C、5%加熱減量温度360°C)を、混練機で180°Cに加熱溶解して熔融樹脂を得た。8インチ逆L型4本カレンダー成形機を用い、各ロールの温度を190°Cに設定し、前記熔融樹脂をロールとロールとの間隙の谷間に順次通して、最後にロールから引き剥がし、冷却し、膜厚80μmの環状ポリオレフィンフィルムを得た。本フィルムの吸湿膨張係数は9ppm/%RHであった。

#### 【0192】

##### 5-3. ハードコートフィルムの作製(ハードコート層の塗布)

上記のとおり製膜した膜厚80μmのセルロースアシレートフィルム、両面をコロナ処理した膜厚80μmの環状ポリオレフィンフィルムおよびポリカーボネートフィルム(PC)(帝人ピュアエース、厚さ:75μm、片面離型フィルム付き、吸湿膨張率12ppm/%RH)の、ハードコート層を設置する面に屈折率1.55、ガラス転移温度37°Cのスチレン-ブタジエンコポリマーからなるラテックス(LX407C5、日本ゼオン(株)製)と酸化錫・酸化アンチモン複合酸化物(FS-10D、石原産業(株)製)を重量で5:5の割合で混合し、乾燥後の膜厚が200nmとなるよう塗布し、帯電防止層付き下塗り層を形成した後、実施例1で作製したハードコート層用塗布液を乾燥後のハードコート層の厚みが5μmになるようにエクストルージョン方式で塗布、乾燥し、窒素雰囲気

気下で紫外線を照射 ( $700 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) してハードコートフィルムを作製し、ロール状に巻き取った。

#### 【0193】

#### 5-4. ハードコートフィルムと基盤ディスクとの貼合わせ

次のようにして、上記5-1で基盤上に設けた記録層上に、中間層を介して、上記5-3で作製したハードコートフィルムを貼り合わせることによって光情報記録担体を作製した。

##### (1) 粘着層の形成

アクリル系共重合体 (溶剤: 酢酸エチル/トルエン=1/1) と、イソシアネート系架橋剤 (溶剤: 酢酸エチル/トルエン=1/1) と、を100:1 (質量比) で混合し、粘着剤塗布液Aを調製した。この粘着剤塗布液Aを用いて、間接法にて、離型フィルムの表面に粘着層を設けた。

ロール状に巻回されたポリエチレン製離型フィルムを搬送しながら、その離型フィルムの表面に乾燥後の厚さが  $20 \mu\text{m}$  となるように粘着剤塗布液Aを塗布した。その後、乾燥領域において  $100^\circ\text{C}$  で乾燥させ、粘着層が設けられた離型フィルムを得た。

#### 【0194】

##### (2) 光情報記録担体用透明シートの製造

ハードコートフィルムのハードコート層が設けられた逆の面に、上記粘着層が設けられた離型フィルムを、粘着層が当接するように貼り合せた。その後、このハードコート層及び粘着層が設けられたハードコートフィルムを、再びロール状に巻き取り、その状態で、 $23^\circ\text{C}$ 、50%RHの雰囲気中、72時間保持した。

そして、ハードコート層及び粘着層と基材ベースフィルム厚の合計が  $100 \sim 105 \mu\text{m}$  としたハードコートフィルムを、送り出し、上記基板と同じ形状に打ち抜いた。これにより、透光性フィルム的一方の面に粘着層を有し、他方の面にハードコート層を有する光情報記録担体用透明シートを得た。

#### 【0195】

##### (3) 光情報記録担体の作製 (基盤、記録層へのハードコートフィルムの貼合わせ)

ディスク状の光情報記録担体用透明シートから、粘着剤側の離型フィルムを剥がし、中間層と、粘着層と、をローラによる押し圧手段によって貼り合わせ、光情報記録担体を作製した。

#### 【0196】

#### 5-5. 記録特性の測定

作製したサンプルを、 $\lambda = 405 \text{ nm}$  で発光する青紫レーザーと、開口数NA0.85の対物レンズから構成されるピックアップを有した記録再生装置DDU1000 (パルステック社製) を用いて17LL変調信号の記録と再生を行いタイムインターバルアナライザーにて信号再生ジッターを測定した。

#### 【0197】

さらに、(i)  $80^\circ\text{C}$  80%RHの条件で7日間保存後、(ii) #0000のスチールウールを用い、 $1.96 \text{ N} / \text{cm}^2$  の荷重を掛けながら透光層表面を擦傷後、(iii) 乾性油性インキ (ゼブラ製、「マッキー」 (登録商標)) を東レ (株) 製「トレシー」 (登録商標) を用いて透光層表面数回擦ってふき取り、の各処理を行い、各々の処理前後でのジッター増加幅を求めた。

#### 【0198】

作製した光情報記録媒体と、その各種測定結果を表8に示す。

#### 【0199】

【表 8】

RUN	ハートコート液	備考	フィルムベース	読み取り特性			
				フレッシュ (処理前)	保存後増加	擦傷後増加	書込み後増加
1	h-1	比較例	PC	○	○	○	x
2	h-2	本発明	PC	○	○	○	◎
3	h-3	本発明	PC	○	○	△	◎
4	h-4	本発明	PC	○	○	△	◎
5	h-5	本発明	PC	○	○	○	◎
6	h-6	本発明	PC	○	○	○	◎
7	h-7	本発明	PC	○	○	△	◎
8	h-12	本発明	PC	○	△	x	◎
9	h-13	比較例	PC	x	—	—	—
10	h-14	比較例	PC	○	○	○	x
11	h-15	本発明	PC	○	○	○	◎
12	h-16	本発明	PC	○	○	△	◎
13	h-17	本発明	PC	○	○	x	◎
14	h-18	本発明	PC	○	○	◎	◎
15	h-19	比較例	PC	△	○	◎	x
16	h-20	比較例	PC	○	○	◎	x
17	h-21	比較例	PC	x	—	—	—
18	h-22	比較例	PC	○	○	◎	x
19	h-23	本発明	PC	○	○	◎	○
20	h-24	本発明	PC	○	○	◎	△
21	h-25	比較例	PC	○	○	◎	x
22	h-26	比較例	PC	○	○	◎	x
23	h-27	本発明	PC	○	○	◎	◎
24	h-28	本発明	PC	○	○	◎	◎
25	h-29	比較例	PC	x	—	—	—
26	h-30	本発明	PC	○	○	○	◎
27	h-31	本発明	PC	○	○	△	◎
28	h-32	本発明	PC	○	○	△	◎
29	h-33	本発明	PC	○	○	○	◎
30	h-34	本発明	PC	○	○	x	◎
31	h-35	本発明	PC	○	○	○	◎
32	h-36	本発明	PC	○	○	○	◎
33	h-2	本発明	TAC	○	x	○	◎
34	h-2	本発明	OLE	○	△	○	◎
35	h-18	本発明	TAC	○	x	◎	◎
36	h-18	本発明	OLE	○	△	◎	◎

## 【0200】

表 8 の結果、擦傷やインキでの書込み後の読み取り特性の低下（ジッター増加）程度は実施例 1～4 の結果とおおむね一致している。

一方、保存後の読み取り特性の低下はフィルムベースをポリカーボネート（PC）以外にした場合に大きく、ポリカーボネートが最も好ましいことがわかる。また防汚剤の Si 含量が多かったり、防汚剤が多い run-9、17、25 では初期状態から読み取り特性が悪かったりすることがわかる。

## 【0201】

記録用素材の別の例として、オラゾールブルGNの代わりにDC及びRFスパッタリング法を用い、相変化記録層としてAgPdCu/ZnSSiO/AgInSeTe/ZnSSiO（記録素材2）からなる積層膜を成膜形成したものも作製した。

表 8 のRUN18、22、26 に対し、記録素材を上記記録素材2に変更した光情報記録媒体（RUN37～39）を作製し、同様の評価をおこなったところ、RUN18、22、26 の同様の結果が得られた。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】表面硬度が高くかつ耐擦傷性に優れ、防汚性が持続する防汚性ハードコート層を形成するのに適した硬化性組成物および該防汚性ハードコート層を有するハードコート処理物品を提供すること。耐擦傷性や防汚性を有し、記録読み取り特性の持続性の良い光情報記録担体を提供すること。

【解決手段】基材上に少なくとも1層のハードコート層を有するハードコート処理物品であって、基材から最も離れた最表層にあるハードコート層が、ケイ素含有率が23～32質量%である活性エネルギー線硬化型シリコン樹脂を含む硬化性組成物。該硬化性組成物を塗布、硬化して形成した硬化皮膜からなり、前記シリコン樹脂の塗布量が0.1～100 g/m<sup>2</sup>であるハードコート処理物品。該ハードコート処理物品を透光層として有する光情報記録担体。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 3 4 7 1 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社